Ueber Trennung und Bestimmung von Ortho- und Pyrophosphorsäure.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Bonn.

Von

ADOLF BÄURLE

1930 - Buchdruckerei C. Steingass, Köln, Klingelpütz 29-31

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548917_0137

Ueber Trennung und Bestimmung von Ortho- und Pyrophosphorsäure.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Bonn.

Von

ADOLF BÄURLE

1930 - Buchdruckerei C. Steingass, Köln, Klingelpütz 29-31

Berichterstatter:

Professor Dr. P. Pfeiffer.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Über Trennung von Ortho- und Pyrophosphorsäure.

I. Einleitung.

Von der quantitativen Analyse her ist bekannt, daß die Ortho- und Pyrophosphorsäure sich in ihren Reaktionen nur unwesentlich voneinander unterscheiden, so daß meistens nur auf Grund einer typisch gefärbten Verbindung der Nachweis der einen Säure möglich ist: Die Silbersalze der Orthophosphorsäure sind gelb, die der Pyrophosphorsäure weiß gefärbt. Daher läßt sich zwar wenig Orthophosphorsäure neben viel Pyrosäure an der gelben Farbe des Silberorthophosphats erkennen. Bei umgekehrten Mengenverhältnissen dagegen kann die weiße Farbe des Pyrophosphats vollkommen verdeckt werden. Alle sonstigen Verbindungen, außer denen des Silbers, verhalten sich sowohl in Farbe wie in Bezug auf Löslichkeit praktisch fast vollkommen gleich.

Für ähnlich liegende Verhältnisse bei anderen Substanzen gibt die quantitative Analyse über die Mengenverteilung Aufschluß. Erinnert sei an den Nachweis von verschiedenen Oxydationsstufen des gleichen Kations, z. B. des Eisens. Derartig kleine Mengen, wie sie hier durch Titration feststellbar sind, können bei einer gravimetrischen Bestimmung infolge der gewöhnlichen Analysenfehler nicht ermittelt werden.

Sieht man die Phosphorsäureliteratur durch, so findet man, daß auf dem Gebiete der reinen Säuren viel gearbeitet worden ist, dagegen über die Trennung der Ortho- und

Pyrophosphorsäure oder über die Bestimmung der Pyrophosphorsäure allein nur wenig. Nach den vorliegenden Untersuchungen muß man sich wundern, daß derartige Trennungsversuche nicht gemacht worden sind. Angesichts der vielen beschriebenen P_2O_5-Verbindungen und deren Verhalten gegen Agentien, muß man den Schluß ziehen, daß es eine Trennungsmöglichkeit gebe.

Die vorliegende Arbeit hat es sich daher zur Aufgabe gemacht, wenigstens eine quantitative Bestimmung beider Säuren nebeneinander zu finden, und zwar auf gravimetrischem, titrimetrischem und elektrometrischem Wege. Der Aufgabe entsprechend war es nötig, zunächst einmal sämtliche Literaturangaben nachzuprüfen, da vermutet werden mußte, daß diese nur teilweise richtig seien. Anschließend werden dann die tatsächlich gangbaren Wege zur quantitativen Bestimmung der beiden Säuren nebeneinander gezeigt.

II. A. Darstellung des Ausgangsmaterials: Bi- und Tetranatriumpyrophosphat und Eigenschaften des sauren Salzes.

1a) Saures Natriumpyrophosphat, wasserfrei $Na_2 H_2 P_2 O_7$.

Die älteste und heute noch gebräuchliche Art der Darstellung der sauren pyrophosphorsauren Natriumverbindungen ist die schon von Graham[1]) angegebene Methode: Man erhitzt das primäre Natriumphosphat $Na H_2 PO_4 2 H_2O$ auf 204°, wobei außer dem Kristallwasser noch ein Molekül Wasser intermolekular entweicht nach der Gleichung:

$$2 Na H_2 Po_4 2H_2O = Na_2 H_2 P_2 O_7 + 5 H_2O.$$

Zu dieser Umsetzung ist zunächst zu bemerken, daß das primäre Natriumphosphat bei der Herstellung aus Phosphorsäure und Natriumcarbonat immer mit 2 Molekülen Kristallwasser — nicht, wie in der Literatur[2]) angegeben.

[1]) Ann. 65, 133 (1848).
[2]) Chemiker-Kalender.

mit einem Molekül — auskristallisiert. Das durch Erhitzen erhaltene Pyrophosphat ist ferner niemals rein, wenigstens nicht nach der äußeren Beschaffenheit. Das Salz hat immer ein grauweißes bis schmutziges Aussehen, was auf den geringen Gehalt der Phosphorsäure an organischer Substanz zurückzuführen ist, welche bei der hohen Temperatur verbrennt und die schmutzige Farbe hervorruft.

Geht man schließlich von einem käuflichen Natriumbiphosphat aus, so ergibt sich bei der Analyse des daraus erhaltenen Pyrophosphats ein höherer Gehalt an P_2O_5 als theoretisch berechnet. Der Grund liegt darin, daß das saure Natriumphosphat meistens eine Spur freier Phosphorsäure enthält, die entweder mit Absicht bei der Herstellung nicht abgesättigt wurde, um kein Dinatriumphosphat mit auskristallisieren zu lassen, oder aber bei der Kristallisation aus zu konzentrierter Lösung von den sich bildenden Kristallen eingeschlossen wurde.

Um ein reines, saures Natriumpyrophosphat zu erhalten, wurde daher folgendes Verfahren eingeschlagen:

Die Lösung von Natriumbiphosphat wurde mit Methylorange auf Neutralität geprüft und bei saurer Beschaffenheit tropfenweise mit Natronlauge bis zum Umschlag versetzt. Die Lösung wurde zur Kristallisation eingeengt; die erhaltenen Kristalle wurden nach mehrmaligem, schnellen Abspülen mit Wasser in einer Porzellanschale auf 215 ° C. erhitzt. Der Verlauf der Umsetzung wurde durch Tüpfeln mit Silbernitrat verfolgt. Sobald keine Gelbfärbung mehr zu bemerken war, wurde das Erhitzen noch ¼—½ Stunde fortgesetzt. Das erhaltene unansehnliche Produkt, verunreinigt durch organische Substanzen, wurde in Wasser aufgelöst, filtriert und das Filtrat im Vacuum, bei einem Druck von 250 mm Quecksilber bei 60 ° C. vorsichtig eingedampft. Allmählich schied sich, oft unter starken Siedeverzügen, eine weiße, schleimige Masse ab. Diese wurde auf einer Nutsche von Zeit zu Zeit abgesaugt und bei 105 ° getrocknet. Das im Vacuum erhaltene Salz stimmte in seinem Phosphorsäuregehalt fast mit dem theoretischen Wert überein, 62,98 bis 63,01 %.

Der höhere Gehalt an Phosphorsäure, der bei Verarbeitung des käuflichen Natriumbiphosphats oft erhalten wird, beruht auf der Bildung freier Pyrophosphorsäure, die sich u. a. auch dadurch bemerkbar macht, daß das pyrophosphorsaure Salz hygroskopisch ist. Die Haltbarkeit wird hierdurch eine begrenzte. In den meisten Fällen ließ sich bei derartigen Präparaten nach einer dreimonatigen Aufbewahrung der Beginn einer Umwandlung feststellen. Gerade diese aus nicht 100prozentigem Ausgangsmaterial hergestellten pyrophosphorsauren Salze bewiesen die Richtigkeit der später zu beschreibenden quantitativen Bestimmungsmethoden. Umwandlungen der Pyro- in Orthosäure im Umfange von 0,5 % konnten in der Weise festgestellt werden, daß sich bei Prüfung mit Silbernitrat jedesmal Spuren von Gelbfärbung zeigten.

1 b) Wasserhaltiges saures Natriumpyrophosphat, $Na_2 H_2 P_2 O_7 . 6 H_2 O$

Die Methoden, kristallisiertes saures Natriumpyrophosphat herzustellen, beruhen darauf, daß man die große Löslichkeit des Salzes in Wasser durch geeignete Mittel herabzusetzen sucht. Schwarzenberg[1]) ging von der Lösung des neutralen Natriumsalzes aus, welches verhältnismäßig schwer löslich ist. Er gab Essigsäure zu und erhielt nach der Gleichung:

$$Na_4 P_2 O_7 + 2 CH_3 COOH = Na_2 H_2 P_2 O_7 + 2 CH_3 COONa.$$

eine Lösung, aus der wasserhaltiges Salz auskristallisierte. Die Abscheidung der Kristalle wurde durch Zugabe von Alkohol gefördert. Nach dieser Methode war es jedoch nicht gelungen, außer spärlichen, kaum sichtbaren Kriställchen ein Präparat zu gewinnen. Es wurde deshalb im Verlauf der vorliegenden Arbeit von einer konzentrierten sauren Pyrophosphatlösung ausgegangen. Überließ man diese der freiwilligen Verdunstung, so bildeten sich nach 3—4 Wochen Kristalle in hinreichender Menge. Da nach

Bildung des ersten Kristalls durch starke Unterkühlung die Kristallisation beschleunigt wird, so muß, wie aus späteren Untersuchungen zu schließen ist, auf das Vorhandensein isomerer Formen geschlossen werden *).

2.) Tetranatriumpyrophosphat $N_4 P_2 O_7$.

In analoger Weise wie das saure Pyrophosphat wurde das Tetrasalz durch Erhitzen von sekundärem Natriumphosphat $Na_2 HPO_4$ auf 270° C. gewonnen. Auch hier mußte das zuerst erhaltene Produkt durch Umlösen und Filtration von den organischen Beimengungen gereinigt werden. Durch Vacuumeindampfung erzielt man ein reines Präparat. Infolge der Schwerlöslichkeit der Tetraverbindung in Wasser erhält man leicht Kristalle mit 10 Molekülen Wasser. Die Lösung des Salzes reagiert stark alkalisch.

B. Eigenschaften der beiden pyrophosphorsauren Natriumsalze.

a) Löslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln.

Die Leichtlöslichkeit in Wasser ist nur eine relative. Sie wird schon allein von der Dauer der Erhitzung beeinflußt. Während sich aus dem nur ½ Stunde erhitzten Präparat eine 7%ige Lösung herstellen ließ, lösten sich nach 3—4 Stunden währender Erhitzung höchstens 0,2 g in 100 ccm und selbst nach 8tägigem Kochen nicht mehr. Diese Schwerlöslichkeit kann nur die Folge einer Isomerie sein, deren gewöhnliche Form leicht löslich ist. Bei diesem Salz liegen also ähnliche Verhältnisse vor, wie sie bereits beim Mono- und Dicalciumphosphat von W. Stollenwerk[1]) beschrieben wurden. Eine andere Strukturform erhält man ferner durch längeres Verweilenlassen in einer wässrigen Lösung, schneller aber noch in Berührung mit einer Flüssigkeit, die das Salz selbst nicht löst. Dies geht aus den nachfolgenden Bestimmungen des spezifischen

[1]) W. Stollenwerk, Löslichkeit des Monocalciumphosphats, Z. anorg. u. allgem. Chemie 1926.

*) Näheres s. im Abschnitt: Eigenschaften des Dinatriumphosphates.

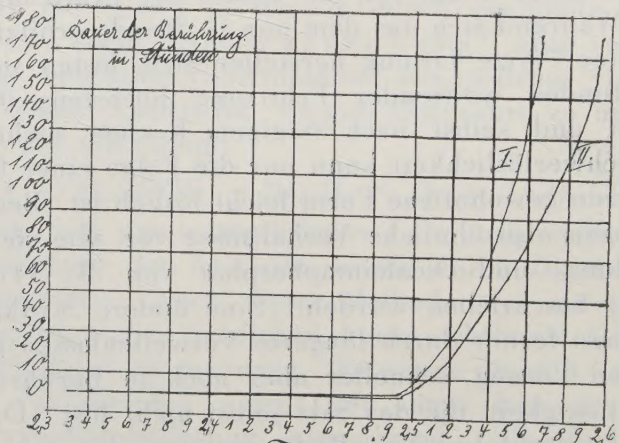
Gewichtes hervor, welches mit der Dauer der Berührung mit der Pyknometerflüssigkeit sich stetig änderte.

Als Pyknometerflüssigkeit wurde des höheren Siedepunktes wegen Xylol gewählt, in welchem das Salz unlöslich ist. Das zuerst erhaltene spezifische Gewicht betrug 2,3287 bei 20° C. Es änderte sich aber im Verlaufe mehrtägiger Berührung des sauren Pyrophosphats mit Xylol, wie Tabelle I zeigt. Daß die Werte keine zufälligen sind, geht daraus hervor, daß ein 2. Präparat, ca. 1 Jahr später als das erste hergestellt, fast die gleichen Werte ergab.

Tabelle 1.

Änderung des spezifischen Gewichtes von Dinatriumpyrophosphat unter Xylol.

Dauer der Berührung in Stunden bezw. Tagen	Spezifisches Gewicht	
	Präparat I	Präparat II
sofort	2.3287	2.3299
1/4 Stunde	2.3291	—
2 Tage	2.4897	2.495
6 „	2.5006	2.5025
180 „	2.5626	2.5915



Figur 1.

Aus der Figur 1 ergibt sich, daß das endgültige spezifische Gewicht schon nach weniger als 3 Monaten erreicht ist. Wie weit die Änderung der Löslichkeit durch längeres Erhitzen mit einer Änderung des spezifischen Gewichtes parallel verläuft, wurde nicht untersucht, da dies außerhalb der eigentlichen Untersuchung lag. Doch soll wenigstens auf folgendes hingewiesen werden: beim Eindampfen einer Pyrophosphatlösung wird die Löslichkeit erhöht, da das Pyrophosphat nur allmählich nach starker Konzentration auskristallisiert. Nach der Kristallisation sind in 100 ccm der Lösung noch 148.4 g Salz enthalten. Man sollte daher schließen können, daß durch Unterkühlen sauren Natriumpyrophosphats leicht lösliches Salz gewonnen werden kann, ebenso wie man durch langes Erhitzen schwerlösliches erhält.

III. Kritische Untersuchung der in der Literatur beschriebenen Reaktionen der Pyrophosphorsäure auf quantitatives Verhalten.

A. Reaktionen der Silbersalze.

Da in der qualitativen Analyse im Verhalten der Silbersalze der Ortho- und Pyrophosphorsäure ein Weg vorhanden ist, die eine Säure nachzuweisen, so lag es nahe, zunächst die Silbersalze auf ihre Löslichkeit in verschiedenen Medien zu untersuchen. Weil nämlich bis zu einem gewissen Grade noch geringe Mengen Pyrophosphat neben Orthophosphat nachweisbar sind, wie in der Einleitung schon angedeutet wurde, war anzunehmen, daß die Reaktion mit Silbersalzen zu einem Resultat hinführen werde.

Nach Stromeyer[1]) ist $Ag_4 P_2 O_7$ in Essigsäure unlöslich, ferner geben Th. Fleitmann und W. Henneberg[2]) an, daß diese Verbindung im Überschuß von Pyrophosphat unlöslich sei. Es behauptet M. Stange[3]), daß die Silbersalze keine einheitliche Verbin-

[1]) Gmelin-Kraut, Handbuch der anorganischen Chemie. 7. Aufl. (1914) S. 130 Band V. II.
[2]) Ann. der Chem. u. Pharm. 65 / 304 (1848).
[3]) Dissert. Rostock 1896.

dung beim Fällen geben. vielmehr die Konzentration der Lösung von ausschlaggebendem Einfluß auf die Zusammensetzung sei. Und schließlich gibt Schwarzenberg[4]) an. die Fällung mit Silbernitrat verlaufe quantitativ. Andererseits ist Silberorthophosphat in Essigsäure löslich. so daß bei Zutreffen der beiden Löslichkeitsangaben eine Trennung der beiden Säuren möglich sein mußte.

Soll quantitative Fällung erreicht werden. so muß vor allem auf neutrale Lösung hingearbeitet werden. oder nach Gmelin-Krauts Angabe auf essigsaure. Daher wurde der Einfachheit wegen zunächst eine Dipyrophosphatlösung benutzt. Zu ihr wurden verschiedene Mengen Natriumacetat gegeben. als Mindestmenge diejenige. die zum Ersatz der freien Wasserstoffionen notwendig waren. der schematischen Gleichung entsprechend:
$Na_2 H_2 P_2 O_7 + 2\ CH_3\ COO\ Na = Na_4\ P_2\ O_7 + 2\ CH_3\ COOH$.
Die Lösung wurde nach dem Fällen auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt. filtriert und in einem aliquoten Teil des Filtrats die Phosphorsäure bestimmt.

Das Ergebnis der Untersuchung zeigt Tabelle 2:

Tabelle 2.

Einfluß von Azetat und Essigsäure auf Fällung von Silbersalzen.

Angewandt: 10 ccm $Na_2 H_2 P_2 O_7$ Lösung = 0.1429 g $P_2 O_5$
50 ccm $Ag NO_3$ „ = 0,4531 g Ag

Angewandte Menge CH_3 COONa	äußere Fällungsbedingungen	Farbe des Niederschlages	nicht gefällte g $P_2 O_5$
1) ohne Zusatz	sofort filtriert	weiß	0.04318
2) „ „	12 Stunden gestanden	„	0.0362
3) 1 g CH_3COONa	sofort filtriert	rein weiß	0.0075
4) 1 g CH^3COONa	12 Stunden gestanden	„ „	0.0095
5) „ + CH_3COOH	sofort filtriert	„ „	0.0102
6) 3 g CH_3COO Na	im Dunkeln gefällt	gelb grün	0.0257
7) 3 g CH_3COO Na	bei Licht	„ „	0.0063
8) „ zugegeben nach dem Ag NO_3	—	„ „	0.0092
9) CH_3COONa fest	—	„ „	0.0075

[4]) Ann. 65 (1848) 133.

Um einen Überblick über den Verlauf der Reaktion zu haben, wurden von verschiedenen Lösungen sowohl die Niederschläge als auch die reine Lösung analysiert. Dabei zeigte sich, daß die Vermutung, bei Vorliegen des sauren Salzes verlaufe die Reaktion nach der Gleichung:

$$Na_2 H_2 P_2 O_7 + 2\ Ag NO_3 + Ag_2 H_2 P_2 O_7 + 2\ Na NO_3,$$

nicht bestätigt wurde. Denn sämtliche Niederschläge von Silberpyrophosphat enthielten Silberoxyd und Phosphorpentoxyd nicht im Molekularverhältnis 1 Ag_2O : 1 $P_2 O_5$. Die erhaltenen Werte schwankten zwischen 1.9:1 bis 2.1:1. Der Grund für diese Schwankungen lag in der Schwierigkeit, den abfiltrierten Niederschlag rein auszuwaschen. Am geringsten war die Löslichkeit in reinem Wasser. Je nach der Dauer des Auswaschens fand man daher ein Verhältnis, das über oder unter dem des Tetra-Silbersalzes lag. Doch zeigen sämtliche Zahlen (s. Tab. 3), daß die Annahme der quaternären Verbindung Bestätigung fand.

Tabelle 3.

Zusammensetzung des Silberpyrophosphats.

Angewandte Menge		gefundene Menge	im Niederschlag	Verhältnis
Ag	$P_2 O_5$	Ag	$P_2 O_5$	$Ag_2 O : P_2 O_5$
o. 5445	0.3468	0.2504	0.0890	1.9
„	„	0.2933	0.0967	1.99
„	„	0.5226	0.1603	2.1
„	„	0.4753	0.1486	2.1
„	„	0.4736	0.1458	2.15

Nach diesem Befunde verläuft die Umsetzung nach der Gleichung

$$1\ Na_2 H_2 P_2 O_7 + 4\ Ag NO_3 = Ag_4 P_2 O_7 + 2\ Na NO_3 + 2 HNO_3.$$

Um das Freiwerden von Salpetersäure zu verhindern, wurde bei folgenden Versuchen zur Lösung noch Natriumacetat hinzugegeben, so daß freie Essigsäure entstehen mußte. Die Analysen wurden gleichzeitig auf verschieden konzentrierte Lösungen erstreckt, um so die Löslichkeitsverhältnisse festzulegen. Zum Vergleich wurden auch

Lösungen ohne Acetat untersucht. Die nachstehende Tabelle 4 gibt die Ergebnisse wieder. Aus der Gegenüberstellung ersieht man, daß Gegenwart von Essigsäure die Fällung begünstigt; es wird 2—3 mal mehr als aus der salpetersauren Lösung zur Fällung gebracht. Zu bemerken ist nur, daß die beiden Kurven in Fig. 2 nach links als absteigende Aeste fortgesetzt zu denken sind bis zu einem geringsten Wert, welcher nicht festgestellt wurde, da sich ergab, daß immer Silberpyrophosphat durch Essigsäure gelöst wird, die Literaturangaben also nicht stimmen.

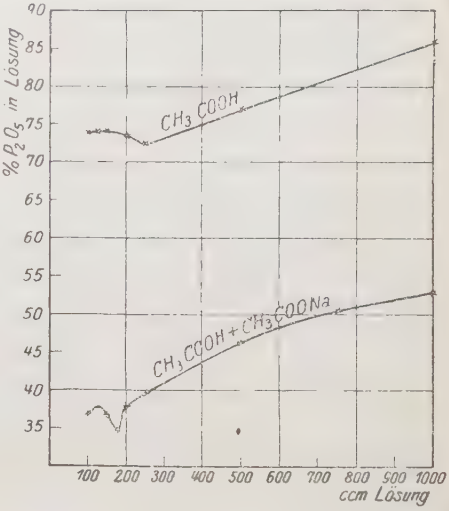


Fig. 2

Tabelle 4.

Löslichkeit des Silberpyrophosphats in CH_3COOH

Angewandt: 0.3468 g P_2O_5, 0.47 g CH_3COONa. 0.5445 g $AgNO_3$

Gesamtlösung in ccm	Bei CH_3COONa-Gegenwart blieben in Lösung % P_2O_5	Bei Abwesenheit von CH_3COONa blieben in Lösung % P_2O_5
100	36.8	73.9
125	37.6	74.2
150	36.8	74.3
175	34.8	—
200	37.8	73.6
250	39.5	72.6
500	46.1	77.0
750	50.6	—
1000	52.8	85.8

Ferner zeigen die beiden Löslichkeitskurven ein Minimum der Löslichkeit. Abgesehen davon, daß bei Gegenwart von Natriumacetat Pyro- in Orthophosphat umgewandelt werden kann, wie die Angaben der Tabelle 2 zeigen, darf wohl in dem Fallen und späteren Ansteigen der Löslichkeit ein weiterer Beweis für isomere Formen der pyrophosphorsauren Salze gesehen werden. Auffallend ist, daß sowohl mit wie ohne Azetat diese Umwandlung bei fast der gleichen Konzentration einzusetzen beginnt. Nach Erreichung der niedrigsten Löslichkeit steigt sie in salpetersaurer Lösung proportional der Verdünnung, in essigsaurer dagegen in geringerem Maße, so daß man in diesem Falle eine sekundäre Reaktion, nämlich die Bildung des Orthophosphats, annehmen muß.

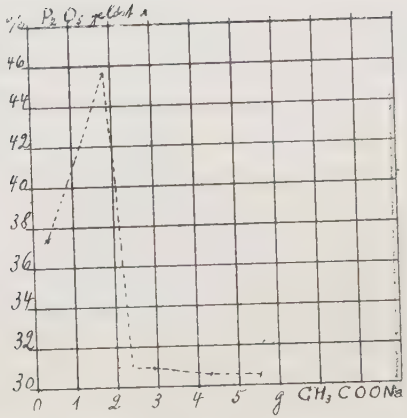
In Ergänzung des Resultates der besseren Fällung bei Gegenwart von $CH_3COO\,Na$ wurden verschiedene Mengen dieses Salzes bei gleicher Gesamtkonzentration an Phosphorsäure vor der Fällung zugesetzt. Aus den in der Tabelle 5 zusammengestellten Versuchsdaten ergibt sich wieder eine Zahlenreihe, die ebenfalls eine Kurve mit einem Knick ergibt, aber einem Maximum der Löslichkeit entspricht.

Tabelle 5.

Löslichkeit des Silberpyrophosphats bei verschiedener Konzentration des CH_3COONa.

Angewandt: 0.3468 g P_2O_5, 0.5445 g Ag in 125 ccm Lösung.

Angewandte Menge CH_3COONa g	Nicht gefällte g P_2O_5 in Prozenten der angewandten Menge
0.47	37.6 %
1.88	45.5 %
2.35	30.9 %
2.82	30.9 %
4.23	30.7 %



Figur 3.

Die Löslichkeit fällt jedoch nicht unter eine Grenze von 30.7—30.9 %; die quantitative Fällung ist also nicht auf diese Weise zu erreichen.

In allen Fällen erhält man, wie die Analyse des Niederschlages ergab, und der theoretischen Gleichung S. 11 entspricht, das quarternäre Silbersalz. Das Molverhältnis von $Ag_2O : P_2O_5$ war in allen Fällen 2.0 — 2.05 : 1. Die Schwankung des Wertes 2.0 bis 2.05 entsprang den gleichen schon geschilderten Ursachen der schwierigen Reinigung des filtrierten Niederschlages.

Da die Fällungen nie quantitativ verliefen, war noch festzustellen, ob dies durch überschüssiges Silbernitrat zu erreichen war. Die bisher angewandte Menge Silbernitrat war immer unzureichend. Hinzugegeben wurden außerdem 2.35 g Natriumacetat, weil bei dieser Menge die beste Fällung erhalten worden war (s. Tab. 5). Die Versuche wurden mit 2 verschiedenen Phosphatlösungen angestellt.

Tabelle 6.

Einwirkung von überschüssigem $AgNO_3$ auf die Fällung des $Ag_4P_2O_7$.

Angewandte Menge P_2O_5/100 ccm	In Lösung befindlich g P_2O_5	gefällte g P_2O_5	gefällte Ag	Molverhältnis $Ag_2O : P_2O_5$	gefällte % P_2O_5
0.2768	0.055	0.2201	0.7430	2.55	79
0.2768	0.055	0.2281	0.7403	2.4	82.2
0.1464	0.0517	0.0943	0.3297	2.35	64
0.1464	0.0517	0.0957	0.3487	—	65.2
0.1464	0.0517	0.1218	0.4797	2.59	75

Der Niederschlag war äußerlich betrachtet nicht rein weiß, er ging vielmehr langsam in eine gelbliche Farbe über. Auch Zugabe des Acetats nach der Fällung des Silbersalzes rief diese Färbung hervor, während die Gegenwart der freien Salpetersäure äußerlich keinen Farbwechsel, d. h. keine Umwandlung der Pyro- in Orthophosphorsäure erkennen ließ.

Daß die Gelbfärbung durch Bildung von Orthophosphat entstanden war, zeigen Untersuchungen des gelben Niederschlages. Gleichzeitig sind in der nachstehenden Tabelle 7 die Molverhältnisse des weißen Niederschlages angegeben, der nach Zusatz von Acetat gelb wurde.

Tabelle 7.

Weißer Niederschlag.	Gelber Niederschlag.
Molverhältnis $Ag_2O : P_2O_5$	Molverhältnis $Ag_2O : P_2O_5$
2.05	2.55
2.10	2.85
—	2.75

Faßt man die so erhaltenen Ergebnisse zusammen, so folgt:

1.) Eine quantitative Trennung von Ortho- und Pyrophosphorsäure auf Grund der Unlöslichkeit des Silber-

salzes der letzteren in Essigsäure ist nicht möglich, da die Angaben Stromeyers nicht bestätigt werden konnten.

2.) Die Angaben von Cavalier[1]), daß $Ag_2H_2P_2O_7$ in kaltem Wasser sich in das Tetrasalz und freie Pyrophosphorsäure zersetzt, wurden insofern bestätigt, als durch Silbernitrat immer ein Salz mit dem Molverhältnis $Ag_2O : P_2O_5$ ungefähr gleich 2 : 1 anfiel.

3.) Durch Salpetersäure wird das Silberpyrophosphat gar nicht oder nur langsam zu Orthophosphat umgesetzt, auch bei größerem Überschuß des letzteren nicht, wohl aber im letzteren Fall bei Zugabe geringster Mengen Acetats. Der Grund wird darin liegen, daß aus überschüssigem $AgNO_3$ durch NaOH Silberoxyd gefällt wird, welches mit dem Pyrosalz eine Additionsverbindung, nämlich Orthophosphat, eingeht. Die Umsetzungen verlaufen schematisch nach folgenden Gleichungen:

$$Na_2H_2P_2O_7 + 4\ AgNO_3 = Ag_4\ P_2O_7 + 2\ Na\ NO_3 + 2\ HNO_3$$

$$CH_3\ COONa + H\ NO_3 = Na\ NO_3 + CH_3\ COOH$$

$$CH_3\ COONa + H_2O = NaOH + CH_3\ COOH\ (Hydrolyse)$$

$$2\ Ag\ NO_3 + 2\ NaOH = Ag_2O + 2\ Na\ NO_3 + H_2O$$

$$Ag_4\ P_2\ O_7 + Ag_2O = 2\ Ag_3\ PO_4$$

4.) Eine titrimetrische Bestimmung der freigewordenen Salpetersäure bezw. Essigsäure kann wegen der großen Löslichkeit des Silbersalzes nicht erfolgen.

B. Kupferverbindungen der Pyrophosphorsäure.

Über eine Verbindung von einwertigem Kupfer mit Phosphorsäure, $Cu_3\ PO_4$, findet man in der Literatur keine Angaben. Dies ist um so auffälliger, als gerade die Cuprosalze im allgemeinen in Wasser schwer löslich sind. Wohl findet man Doppelverbindungen des Cuprophosphats, über deren Löslichkeitsverhältnisse allerdings keine Untersuchungen gemacht worden sind. Als Beispiel sei hier ein Doppelsalz mit Thioharnstoff erwähnt, welches Rosenheim und Loewenstamm[7]) durch Absätti-

[1]) Compt. rend. 139 284 (1904).
[7]) Z. anorg. Chem. 34 (1903) 67.

gung einer wässrigen Lösung von Thioharnstoff mit Cuprophosphat in Form weißer Nadeln erhielten: $Cu_2\ HPO_4 . 6\ CSN_2\ H_4$

Da bei den sämtlichen späteren Untersuchungen mit Alkaliphosphaten gearbeitet wurde, interessieren vor allem die hier möglichen Doppelverbindungen. Beschrieben sind als Kaliumverbindungen mit Orthophosphorsäure nur solche, welche mittels Zusammenschmelzens der Komponenten erhalten wurden, z. B. aus $K_2\ HPO_4$ oder $K_4\ P_2\ O_7$ mit CuO[8]) wird $KCu\ PO_4$ erhalten, wobei von einer quantitativ verlaufenden Umsetzung nicht gesprochen werden kann, weil das Kaliumsalz im Überschuß vorhanden sein muß. Die gleiche Verbindung soll auch aus der Schmelze von $K_2\ SO_4$ mit $Cu_3\ (PO_4)_2$ oder $Cu_4P_2O_7$ erhalten werden[9]) Die letzten Reaktionen brauchten nicht weiter verfolgt zu werden, weil sowohl aus Ortho- wie aus Pyrophosphaten das gleiche Produkt erhalten wird. Auch zur indirekten Analyse kam diese Verbindung aus dem gleichen Grunde nicht in Frage, zumal bei der Schmelze leicht eine Zersetzung eintreten kann.

Als Natriumdoppelsalz wird von Péchard[10]) eine Verbindung des Cuprophosphats beschrieben, die er aus Cuprisulfatlösung mit saurem Natriumphosphat unter gleichzeitiger Reduktion durch Hydroxylamin erhalten hat. Über Zusammensetzung und Löslichkeitsverhältnisse gibt er nichts an. Die durch Zusammenschmelzen erhaltenen Natriumverbindungen kamen aus ähnlichen Gründen, wie bei Kaliumsalzen angegeben, zur weiteren Untersuchung nicht in Frage. Eine Natriumkupferpyrophosphat-Verbindung wird von Stange[11]) angegeben: $Na_2\ CuP_2O_7$, die als solche in Wasser löslich ist, jedoch nicht quantitativ die Pyrophosphorsäure ausfällt. Das gleiche ist bei den durch Fällung erhaltenen Verbindungen von Pahl[12]). Fleitmann und Henneberg[13]) und

8) Ouvrard, Compt. rend. 111 (1890) 179.
9) Grandeau, Ann. Chim. Phys. 8 (1886) 219 (6).
10) Compt. rend. 136 1903) 506.
11) Dissert. Rostock (1896).
12) Oefvers. af. K. Vetensk. Akad. Förh. (1873) 7. 40.
13) Liebigs. Ann. 65 (1848) 387.

Persoz[14]) der Fall. Bemerkenswert ist, daß Fleitmann und Henneberg die Natriumkupferpyrophosphate mit 7 Mol Wasser als weiße, mit 12 Mol Wasser als grüne Substanz bezeichnen.

Entstehen nach diesen Angaben leicht zusammengesetzte Verbindungen, so darf hieraus geschlossen werden, daß wegen des nicht quantitativen Verlaufs aller beschriebenen Fällungsreaktionen auch keine quantitative Fällung der reinen Kupferortho- und -pyrophosphate möglich ist, trotzdem die reinen Verbindungen in Wasser unlöslich sein sollen[15]). Dies zeigen auch die nachstehenden Untersuchungen.

Angewandt wurden 25 ccm einer sauren Natriumpyrophosphatlösung mit 0.2768 g P_2O_5, 50 ccm Kupfersulfatlösung mit 0.3025 g Cu und 2.35 g CH_3COONa. Der erhaltene Niederschlag war nicht vollständig weiß, er wog 0.4608 g nach dem Trocknen bei 100°, 0.4394 g nach dem Trocknen bei 140°. Die Analyse des Niederschlags ergab 0.3022 g CuO und 0.1168 g P_2O_5, zusammen 0.4200 g, sodaß noch 0.0194 g als Na_2O angenommen werden muß. Aber das Verhältnis von CuO : P_2O_5 ist nicht 2 : 1, sondern 3 : 1. Ähnliche Verhältnisse findet man auch bei anderen Kupfersulfatmengen, wie die Tabelle 8 zeigt.

Tabelle 8.

Zusammensetzung der Kupferpyrophosphatniederschläge bei Gegenwart von Natriumazetat.

Angewandte Menge			Zusammensetzung des Niederschlags			Verhältnis der Mol CuO : P_2O_5	Gefällte P_2O_5
P_2O_5 g	CuO g	CH_3COONa g	P_2O_5 g	CuO g	Na_2O berechnet g		%
0.2768	0.3820	2.35	0.1168	0.3022	0.0194	2.90	42
„	0.3040	„	0.2410	0.2822	0.0046	2.11	87
„	0.7570	„	0.2282	0.3440	0.0095	2 70	82.5
„	0.7570	„	0.2468	0.4750	0.0099	3.45	89.1

[14]) Liebigs. Ann. 65 (1848) 163.
[15]) Debray J. B. (1904) 504.

Hieraus ergibt sich dreierlei:

1.) Ist Kupfer höchstens in der Menge vorhanden, die theoretisch zur Bildung des $Cu_2P_2O_7$ nötig ist, so bildet sich diese Verbindung, ohne aber quantitativ auszufallen.

2.) Jeder Überschuß von Kupfer bedingt eine weitgehende Umwandlung von Pyro- in Orthophosphat, und strebt bei sehr großem Überschuß und längerer Einwirkung dem Trikupferphosphat $Cu_3 (PO_4)_2$ zu.

3.) Die Kupferfällung verläuft nicht quantitativ. Daher kann gefolgert werden, daß die Umsetzungen, wie sie für die Silberreaktion schematisch angegeben wurden, auch für die des Kupfers Geltung haben:

$$2\ Cu\ SO_4 + Na_2H_2P_2O_7 + 2\ CH_3\ COONa = Cu_2P_2O_7 + 2\ Na_2SO_4 + 2\ CH_3\ COOH$$

$$CH_3\ COONa + H_2O = CH_3\ COOH + NaOH$$

$$Cu\ SO_4 + 2\ NaOH = CuO + H_2O + Na_2\ SO_4$$

$$Cu_2\ P_2O_7 + Cu\ O = Cu_3\ (PO_4)_2.$$

Schlußfolgerungen aus den Untersuchungen der Silber- und Kupferverbindungen und den Literaturangaben auf die chemische Kinetik der Untersuchungen.

Betrachtet man die Gesamtelemente der ersten Gruppen des periodischen Systems auf ihr Verhalten zur Phosphorsäure, so sehen wir, daß die Hauptgruppe wasserlösliche Verbindungen eingeht. In der Nebengruppe ist es nur das Natrium, welches eine in Wasser lösliche Verbindung bildet. Bei Kupfer, Silber und Gold treten andere Verhältnisse auf, die damit zusammenhängen, daß der basische Charakter mit steigendem Atomgewicht schwindet und dafür der saure ansteigt. Je größer der Basencharakter ist, um so stärker ist die Salzbildung; bei Kupfer haben wir eine stärkere Ausfällung als bei Silber, dort bis zu 89 %, hier 82 % und Gold gibt überhaupt keine Fällungsreaktion. Der hier schon ausgesprochene Säurecharakter wird durch eine andere Erscheinung unterstrichen.

Durch einen Überschuß von Kupfer- oder Silberverbindungen wird eine größere Menge Phosphorsäure gebunden. Umgekehrt dagegen löst überschüssige Phosphatlösung den Kupfer- oder Silberniederschlag wieder auf. Und zwar ist die Löslichkeit bei den Verbindungen des Kupfers geringer als bei denen des Silbers, während Gold vollkommen in Lösung bleibt.

Daß eine Umsetzung stattfindet, auch wenn überschüssige Phosphatlösung zur Verfügung steht, geht erstens daraus hervor, daß leicht Doppelsalze entstehen, und zweitens aus der Bildung von Komplexsalzen, wie aus den Goldphosphatlösungen einerseits, aus den Eisenphosphatlösungen andererseits zu ersehen ist. Die erstere Lösung verliert nämlich die goldgelbe Farbe beim Erhitzen in Gegenwart von Pyrophosphaten, die letztere bindet Eisen

derart, daß kein Eisenion mehr nachweisbar ist. Eisen läßt sich nicht mehr durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammon ausfällen, wie schon Persoz [14]) gefunden hat.

Wenn somit der quantitative Verlauf der Fällungsreaktionen durch den basischen Charakter der Metalle beeinflußt wird, so findet eine weitere Reaktionsbeeinflussung durch das eingangs geschilderte Vorkommen isomerer Formen der Salze statt.

Gladstone [16]) erhielt nämlich aus Kupferpyrophosphatlösungen zweierlei Verbindungen, die sich nicht in ihrer Zusammensetzung unterschieden, sondern in ihrem Verhalten gegen Lösungsmittel. Während die in der Kälte erhaltene Verbindung sich in Säuren und überschüssiger Pyrophosphatlösung leicht wieder löste, fehlte die Eigenschaft bei dem nach längerem Erhitzen aus Kupferpyrophosphatlösungen erhaltenen Verbindungen. Gladstone sieht diese verschiedenen Verbindungen als allotrope Formen an.

C. Verbindungen der Erdalkalimetalle Barium, Kalzium und Strontium mit Ortho- und Pyrophosphorsäure.

Die Metalle der Erdalkaligruppe bilden starke Basen, weshalb sie auch mit schwachen Säuren in Alkalien schwer lösliche Niederschläge geben. So sind die Erdalkaliortho- und -pyrophosphate alle in Ammoniak und in Ortho- bezw. Pyrophosphatlösungen, d. h. im Überschuß der fällenden Substanz schwer löslich. Daß von Unlöslichkeit nicht gesprochen werden kann, geht schon aus der Tatsache hervor, daß von allen Salzen schon in der älteren Literatur ([17]) eine geringe Löslichkeit in Wasser angegeben ist. Auffallend ist jedoch, daß ihre Unlöslichkeit in Essigsäure hervorgehoben wird. Entsprechend den bei den Silber- und Kupferverbindungen festgestellten Tatsachen war anzunehmen, daß auch bei den Erdalkalisalzen die Angaben nicht richtig sein würden, wie es auch die angestellten

14) l. c.
16) Journ. of. chem. Soc. (London) (2) 5, 435 (1867).
17) Lieb. Ann. 65 133 (1848).

Untersuchungen ergaben (s. Tab. 9). Wenn nun dennoch versucht wurde, mittels alkalischer Fällung eine quantitative Fällung der Ortho- und Pyrosäure zu erzielen, so geschah dies, um von einer indirekten Bestimmung Gebrauch zu machen.

Es sollte

1.) die Gesamtphosphorsäure P z. B. in einem Gemisch von NaH_2PO_4 und $Na_2H_2P_2O_7$ bestimmt werden.

2.) die Summe $(Erd)_3\ (PO_4)_2 + (Erd)_2\ P_2O_7$ gewogen werden (wo Erd. = Ca, Ba oder Sr ist) und

3.) die Gesamtmenge Erdalkalioxyd ermittelt werden. = E. dann ergibt sich für ein Gemisch von X Teilen $Ca_3\ (PO_4)_2$ und y Teilen $Ca_2\ P_2O_7$:

$$X + y = S$$

$$\frac{168\ x}{310} + \frac{112\ y}{254} = E$$

$$\frac{142\ x}{310} + \frac{142\ y}{254} = P$$

Hier liegen zwar 3 Gleichungen mit nur 2 Unbekannten vor; diese können nur dann gleichzeitig richtig sein, wenn eine aus den beiden anderen abgeleitet werden kann, oder wenn die 3. nur unter bestimmten Bedingungen zutrifft. Hier läßt sich die erste Gleichung als Summe der zweiten und dritten ableiten. Es müssen reines Calciumortho- und Pyrophosphat ausgefällt werden. Man hat also durch die Verbindung von irgend 2 dieser Gleichungen die Möglichkeit einer Kontrolle.

Nach den Angaben Schwarzenbergs[17]) soll die Barium-, Kalzium- und Strontiumverbindung der Pyrophosphorsäure $Ba_2\ P_2\ O_7$, $Ca_2\ P_2\ O_7$ und $Sr_2\ P_2\ O_7$ sein,

[17]) l. c.

wenn die Tetranatrium- oder die Dinatriumpyrophosphatlösung, letztere in Gegenwart von Natriumacetat, gefällt werden. Hiernach war anzunehmen, daß die erhaltenen Niederschläge sich gut rein gewinnen lassen mußten. Dieser Annahme widerspricht nur eine Angabe Struves[18]) und Liebigs und Kopps[19]). Ersterer gibt an, die Niederschläge der Pyrophosphate seien schwer auswaschbar, die letzteren Autoren finden die Verbindungen der Orthophosphorsäure in ihrer Zusammensetzung nicht einheitlich. Außerdem reiße die Verbindung bei Fällung mit $BaCl_2$ Chlor mit, welches nicht auswaschbar sei.

Inwieweit diese Angaben bestätigt werden, zeigen die in den nachstehenden Tabellen 9 und 10 zusammengestellten Untersuchungen.

Tabelle 9.

Verlauf der Fällung von Ortho- und Pyrophosphorsäure durch Erdalkalimetalle.

Fällungsmittel	Fällungsbedingung	Orthophosphorsäure	Pyrophosphorsäure
$BaCl_2$ oder $CaCl_2$	in der Hitze	nicht quantitativ	nicht quantitativ
„	in der Hitze + CH_3COONa	quantitativ	„ „
„	in der Hitze + C_2H_5OH	„	„ „
„	in der Kälte + NH_4OH nach 12 Std.	nicht quantitativ	quantitativ
„	+ $Ba(OH)_2$, $Ca(OH)_2$, oder NaOH, mit oder ohne C_2H_5OH	quantitativ	„

[18]) J. f. prakt. Chem. 79 (1860) 349.
[19]) Jahresb. pharm. u. techn. Chem. 1847/48, 337.

Tabelle 10.

Zusammensetzung der Erdalkaliniederschläge gefällt mit $BaCl_2$ + NaOH.

	Zusammensetzung in g				Molverhältnis Gesamt-BaO: P_2O_5	Mol BaO an P_2O_5 gebunden: Mol P_2O_5
	BaO	Cl	P_2O_5	CO_2		
1. Pyrophosphate:						
a) $Na_2H_2P_2O_7$	0.2368	0.0067	0.1013	0.0106	2.17	2
„ in CO_2-freier Luft	0.2361	0.0102	0.1013	0.0	2.16	2
b) $Na_4P_2O_7$	0.4865	0.0121	0.1936	0.0700	2.31	2
„ in CO_2-freier Luft	0.4508	0.0070	0.1936	0.0	2.07	2
2. Orthophosphate:						
a) KH_2PO_4 ohne NaOH	0.4930	0.0291	0.1369	0.0548	3.33	1.6
„ + NaOH .	0.8107	0.0290	0.1646	0.0620	4.55	3.01
b) K_2HPO_4 + NaOH .	0.4579	0.0241	0.1239	0.0012	3.43	2.99
K_2HPO_4 in CO_2-freier Luft	0.4450	0.0200	0.1239	0.0	3.35	3.0

Aus der letzten Spalte der vorstehenden Tabelle 10 geht hervor, daß bei sämtlichen Fällungen außer der 5. die Phosphorsäure sämtlichen Wasserstoff der jeweiligen Säure mit Barium austauscht. Nur bei der Fällung in Abwesenheit von Lauge bildet sich ein Gemisch von verschiedenen Phosphaten, und zwar Bariummono- und -biphosphat, wobei die Löslichkeit eines Teiles des Bariumbiphosphates infolge des überschüssigen $BaCl_2$ heruntergedrückt worden ist und dieses ausgeschieden wurde. Schematisch würde ungefähr folgender Reaktionsverlauf stattfinden:

$$24\ KH_2\ PO_4 + x\ BaCl_2 = 10\ Ba\ HPO_4 \text{ fest} + 5\ Ba\ (H_2PO_4)_2 \text{ (fest)} + 2\ Ba\ (H_2PO_4)_2 \text{ (gelöst)} + 24\ KCl + 10\ HCl + (X - 17)\ BaCl_2$$

Bei Gegenwart von Kohlensäure wird leicht Bariumkarbonat gebildet. Unter Ausschluß von CO_2 bleibt nur $BaCl_2$ im Niederschlag, das schwer auswaschbar ist. Daher kann auf gravimetrischem Wege keine indirekte Analyse

durch Ermittlung der Summe der beiden Bariumverbindungen erfolgen. Wie dies auf einem andern Wege möglich ist, wird in Abschnitt IV gezeigt werden.

Die gleichen Resultate wie mit Barium ergaben sich bei den Untersuchungen mit Kalzium und Strontium. Für den später beschriebenen Trennungsgang wurde jedoch nur Bariumchlorid benutzt, weil durch das höhere Atomgewicht des Bariums die genauere Erfassung auch kleiner Mengen Phosphorsäure gewährleistet wurde.

Die Absicht, die Pyrophosphate als Bariumsalze zu fällen und den Niederschlag zu wägen, hatte schon Mulder[20]), doch wiesen Wackenroder und Ludwig[21]) nach, daß der Niederschlag $Ba\,Cl_2$ enthalte.

Die Unlöslichkeit der Bariumortho- und Pyrophosphate hat ebenfalls Bongartz und Knorre[22]) benutzt, um auf titrimetrischem Wege die beiden Phosphate für sich zu erfassen. Für Orthophosphate wurde von ihm vorgeschlagen, durch Zugabe von neutralem $Ca\,Cl_2$ das tertiäre Phosphat auszufällen. Auf diese Weise wird die Lösung nur sauer reagierendes Monokalziumphosphat enthalten, so daß Phenolphtalein als Indikator benutzt werden kann. Die Reaktionsgleichung soll sein:

$$2\,Na\,H_2\,PO_4 + 3\,Ca\,Cl_2 + 4\,Na\,OH = Ca_3\,(PO_4)_2 + 6\,Na\,Cl + 4\,H_2O,$$

so daß durch 1 NaOH $\frac{1}{4}$ P_2O_5 bestimmt wird. Diese Reaktion verläuft weder in der Kälte noch in der Hitze immer einwandfrei. Es kann vielmehr auch zunächst $Ca\,HPO_4$ ausfallen nach der Gleichung:

$$Na\,H_2\,PO_4 + Ca\,Cl_2 + NaOH = Ca\,HPO_4 + 2\,Na\,Cl + H_2O$$

wonach durch 1 NaOH $\frac{1}{2}$ P_2O_5 bestimmt wird, d. h. man findet zu niedere Werte[23]).

---

20) Journ. prakt. Chem. 45 (1848) 282.
21) Arch. d. pharm. (2), 56 (1847) 265.
22) Zeitschr. angew. Chem. 1892 639.
23) Der Vollständigkeit wegen seien hier auch die abgeänderten Titrationen der Orthophosphorsäure durch die Literaturangaben angegeben, auf die hier nicht näher eingegangen wird, weil sie für die späteren Untersuchungen nicht in Frage kamen. Bongartz, Arch. Pharm. 222 (1884) 846, titriert wie später Knorre. J. de Jager, Zentralbl. 1897, 683, titriert nebeneinander mit und ohne $CaCl_2$ und außerdem nach Oxalsäurezusatz. Daß die Jagersche Methode nicht in die Praxis übergegangen ist, liegt wahrscheinlich nicht so sehr an der umständlichen Ausführung, als vielmehr an der Auswertung der Titrationswerte.

Zur Bestimmung der Pyrophosphate kann direkte Titration des sauren Salzes nicht angewandt werden. Zwar liegt die Azidität des sauren Salzes bei dem Neutralpunkt von Methylorange, $P_H = 3.7$. Doch die Wasserstoffionenkonzentration des Tetrasalzes liegt höher als die des Phenolphtaleins, nämlich bei $P_H = 9.4$, und des des Trisalzes, welches fast nicht bekannt ist, liegt nicht weit von dem des Tetrasalzes entfernt, $P_H = 8.6$. Wird hier nun ein unlösliches Tetrasalz bei der Titration erzeugt, so sollte man die Titration für möglich halten, weil nach Ausscheidung der gesamten Pyrophosphorsäure die Lauge direkt durch den Indikator gefärbt wird. Die Reaktion soll nach Knorre folgendermaßen verlaufen:

$$Na_2H_2P_2O_7 + Ca\,Cl_2 + Ca\,(OH)_2 = Ca_2P_2O_7 + 2\,NaCl + 2\,H_2O,$$

so daß 1 Äquivalent $Ca\,(OH)_2$ ½ P_2O_5 entspricht.

Die nach Knorres Vorschrift ausgeführten Titrationen ergaben in der Kälte immer zu niedrige Werte, in der Hitze zu hohe. Im ersten Fall entstand $Ca\,CO_3$ schneller als $Ca_2P_2O_7$, im zweiten Fall wurde wohl das Tetrasalz gebildet, aber durch die schnelle Kohlensäureaufnahme die Lösung wieder sauer, so daß ein Mehr an Lauge verbraucht wurde. Hinzu kommt, daß infolge der geringen Löslichkeit des $Ca\,(OH)_2$ das Löslichkeitsprodukt infolge der Anwesenheit von $Ca\,Cl_2$ überschritten wird, und somit $Ca\,(OH)_2$ teilweise ausfällt, bevor das Pyrophosphat abgesättigt ist. Auch in diesem Fall werden die Werte zu hoch ausfallen.

Wie nach einer Abänderung der Knorrschen Titrationsvorschrift es dennoch möglich ist, genaue Resultate zu erzielen und auch die Ortho- und Pyrophosphate nebeneinander titrimetrisch erfaßt werden können, wird ebenfalls in Abschnitt IV gezeigt. Dort werden zum Vergleich auch die Titrationswerte angeführt, die nach der ursprünglichen Vorschrift erhalten wurden.

D. Magnesiumpyrophosphate.

Über die Magnesiumorthophosphate ist insofern vollkommen Klarheit geschaffen, als man weiß, daß diese in ammoniakalischer Lösung vollkommen unlöslich sind und sich in $Mg_2 P_2 O_7$ überführen lassen. Aus den Untersuchungen ergibt sich auch, daß ein Überschuß von Magnesiamixtur den entstandenen Niederschlag nicht auflöst.

Dies soll der wesentliche Unterschied von den Magnesiumverbindungen der Pyrophosphorsäure sein: sie sind nach der Literatur im Überschuß von Mg SO_4 löslich [24]). Nach dem gleichen Autor löst sich der in Gegenwart von Ammoniak und Chlorammonium durch Magnesiumsulfat entstandene Niederschlag auch viel in Wasser. Da Wach [25]) feststellte, daß die Löslichkeit in Ammonkarbonat mit steigendem Ammoniakgehalt fällt, bestand die Wahrscheinlichkeit, daß in der ammoniakalischen Magnesiamixtur Pyrophosphat unlöslich sei. Die deswegen angestellten Versuche zeigten, daß tatsächlich nur ein kleiner Teil der Magnesiumpyrophosphate im Überschuß des Fällungsmittels löslich war, so daß auf diese Weise keine Trennung von Ortho- und Pyrophosphorsäure zu erreichen war.

Es zeigte sich aber, daß sich reines $Mg_2 P_2 O_7$ in Ammonzitrat vollkommen löst. Es wurden deshalb diese Löslichkeitsverhältnisse näher untersucht, zumal die Unlöslichkeit des Mg $NH_4 PO_4$ - Niederschlages in einer solchen Lösung bekannt war. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 11 zusammengestellt.

---

[24]) Rose, Pogg. Ann. 76 (1849) 16.
[25]) Journ. f. Chem. u. Phys. Schweigger 59 (1830) 297.

Tabelle 11.

Löslichkeit von $Mg_2 P_2 O_7$ bei Gegenwart von $Mg NH_4 PO_4$ in Ammonzitrat.

Angewandte Menge		Niederschlag	(Orthophosphat)	Filtrat (Pyrophosphat)		Bemerkungen
KH_2PO_4 g P_2O_5	$Na_2H_2H_2O_7$	g P_2O_5	zuviel g P_2O_5	g P_2O_5	zu wenig g P_2O_5	
0.0677	0.0717	0.0809	0·0132	—	—	sofort filtr.
„	„	0.0799	0.0122	—	—	n. 1 Std.
„	0.7170	0.1162	0.0485	—	—	„ 18 „
„	0.2151	0.0769	0.0092	0.2032	0.0119	
„	0.7170	0.0653	— 0.0024	—	—	1/2 Std. gerührt
„	0.0717	0.0638	— 0.0039	—	—	1. Niederschlag in HCl gelöst, dann mit NH_3 gegen Phenolphtalein neutralisiert.
„	„	0.0623	— 0.0054	—	—	
„	„	0.0644	— 0.0033	—	—	
„	0.7170	0.0528	— 0.0149	—	—	
„	„	0.0510	— 0.0167	—	—	
„	„	0.0764	+ 0.0107	—	—	„ 1 Std. gerührt
„	„	0.0889	+ 0.0212	—	—	„ 2 Std. gerührt
„	„	0.0699	+ 0.0022	—	—	über Nacht gestand.
„	$Na_4P_2O_7$ 0.0	0.0679	+ 0.0002	—	—	w. vor
„	0.0699	0.0764	+ 0.0085	—	—	„
„	0.1398	0.0774	+ 0.0095	—	—	„
„	0.3495	0.0739	+ 0.0060	—	—	„
„	0.6990	0.376	— 0.0303	—	—	„
„	„	0.0412	— 0.0267	—	—	—

Aus diesen Versuchen ergibt sich, daß Ammonzitrat bei Gegenwart von überschüssigem Ammoniak den Magnesiumpyrophosphatniederschlag nicht vollkommen in Lösung hält; ferner, daß eine gegen Phenolphtalein neutrale Lösung bei Verhältnissen des Pyro: Orthophosphat bis zu 5 : 1 ebenfalls nicht vollkommene Lösung erzielt und schließlich, daß bei größerem Überschuß des Pyrophosphats dieses selbst lösend auf Orthophosphat wirkt.

Dadurch ist es natürlich nicht möglich, auf diese Weise eine quantitative Trennung der beiden Säuren zu erzielen.

E. Berylliumsalze der Ortho- und Pyrophosphorsäure.

In dem vorhergehend beschriebenen Verhalten des Magnesiums sahen wir in der teilweisen Löslichkeit im Überschuß des Fällungsmittels einen Übergang von den starken Basen zu den Salzen der ersten Gruppe des periodischen Systems. Das in der Erdalkaligruppe stehende Beryllium nimmt auch eine besondere Stellung ein, was sich am besten aus den Fällungsreaktionen in Gegenwart von Ortho- und Pyrophposphat erkennen läßt.

1. Orthophosphat allein wird durch Berylliumsalze gefällt.

2. Pyrophosphat allein wird durch Berylliumsalze nicht gefällt.

3. Berylliumorthophosphat löst sich nach Zugabe von Alkalipyrophosphat nicht auf.

4. Berylliumsalze jedoch fällen aus einem Gemisch von Alkali-, Ortho- und Pyrophosphat nichts aus.

Aus diesen vier verschiedenen Reaktionen, von denen sich die beiden letzten zu widersprechen scheinen, geht hervor, daß wir es mit sehr verwickelten Gleichgewichtszuständen zu tun haben.

———

Auch in diesem Verhalten kann man einen Beweis für die Komplexbildung erblicken, solange als lösliches Ortho- und Pyrophosphat nebeneinander vorhanden sind, und bei der Zugabe des Berylliumsalzes kann das Beryllium die komplexe Bindung solange nicht aufspalten, als die Gesamtlösung sauer ist. Umgekehrt kann jedoch das Pryophosphat auf ein schon ausgefälltes Berylliumorthophosphat seine Wirkung als Komplexsalzbildner nicht mehr ausüben, auch dann nicht, wenn die Lösung des Pyrophosphats sauer reagiert. Die lösende Wirkung ist zu gering.

Soll das verschiedene Verhalten des reinen Ortho- und Pyrophosphats zur quantitativen Analyse benutzt werden, so muß die lösende Wirkung des Pyrophosphats in Gegenwart des Orthophosphats aufgehoben werden können.

Aus den folgenden Reaktionsgleichungen ergibt sich für die verschiedenen Phosphate:

a) $2\,NaH_2\,PO_4 + Be\,SO_4 = Be\,(H_2\,PO_4)_2 + Na_2\,SO_4$

b) $Na_2\,HPO_4 + Be\,SO_4 = Be\,H\,PO_4 + Na_2\,SO_4$

c) $2\,Na_3\,PO_4 + 3\,Be\,SO_4 = Be_3\,(PO_4)_2 + 3\,Na_2\,SO_4$

daß nur im Fall c) quantitative Fällung möglich ist, unter der Voraussetzung des gleichen Verhaltens des Berylliums wie der Erdalkalien. Das Monoberylliumphosphat ist im Wasser stark löslich, das Diberylliumphosphat wenig, während das Triberylliumphosphat praktisch unlöslich ist, zumal wenn die Lösung alkalisch reagiert.

Die Erdalkaliverbindungen waren zwar alle in alkalischer Lösung schwer löslich, die Magnesiaverbindung dagegen teilweise löslich. Die Löslichkeit nimmt also mit fallendem Atomgewicht ab, wie dies durch die Berylliumsalze bestätigt wird. Die Pyrophosphatverbindungen sind leicht löslich. Aus den Reaktionen mit Ortho- und Pyrophosphaten, die eingangs mitgeteilt wurden, in Verbindung mit der offenbar geltenden Gesetzmäßigkeit der Löslichkeitsverhältnisse der Elemente der Erdalkaligruppe kann die Schlußfolgerung gezogen werden, daß unter ganz bestimmten Bedingungen die quantitative Trennung der beiden Säuren möglich ist.

Da Beryllium mit Aluminium viel Aehnlichkeit hat, sollen die diesbezüglichen Untersuchungen beim Aluminium besprochen werden. Doch sei schon an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß das Verfahren für die Praxis nur geringen Wert hat, weil das Einhalten der Bedingungen sehr schwierig ist. Es führt dann am besten zum Ziele der Trennung, wenn es sich um große Mengen Ortho- neben wenig Pyrophosphaten handelt. Sehr kleine Mengen der ersteren dagegen sind nur schwierig zu erfassen.

F. Verbindung des Aluminiums und Bleis mit Ortho- und Pyrophosphorsäure.

Wenn auch in dieser Arbeit nur die Elemente der Alkali- und Erdalkaligruppe in ihrem Verhalten gegenüber den beiden Phosphorsäuren behandelt werden sollten, so sei doch noch auf zwei Elemente hingewiesen, die in manchen Eigenschaften sich an die vorgenannten anschließen. Aluminium ähnelt sehr dem Beryllium, Blei den Erdalkalien, speziell dem Kalzium, wie aus dem Vorkommen des Pyromorphits — einem Chlorapatit, in welchem das Kalzium durch Blei ersetzt ist — hervorgeht.

a) Aluminiumverbindungen.

Aus einem qualitativen Analysengang bei Gegenwart von Phosphorsäure[26]), in welchem diese nicht aus der Lösung entfernt wird, ist bekannt, daß Aluminium als Phosphat bei Gegenwart von Ammoniak ausfällt. Voraussetzung ist aber, daß Phosphorsäure im Ueberschuß vorhanden ist. Diese Angabe ist nur bedingt richtig. Schon ein qualitativer Versuch zeigt, daß Aluminiumphosphat sich in Ammoniak löst. Wohl kann ein Ueberschuß von Phosphat die Löslichkeit der Aluminiumverbindungen zurückdrängen, jedoch niemals soweit, daß dieses vollkommen aus der Lösung ausfällt. Für die qualitative Analyse ist dies auch nicht von Belang, wenn auch im allgemeinen eine quantitative Fällung erreicht werden soll, damit keine störenden Nebenreaktionen bei später noch zu bestimmenden Elementen auftreten. In dem vorgenannten Analysengang werden im Filtrat der Posphate Zn, Ni, Co, Mn, K und Na bestimmt, was auch bei Gegenwart von Aluminium möglich ist.

Aus der Literatur geht ebenfalls hervor, daß die sämtlichen Aluminiumorthophosphate in Ammoniak und ebenfalls in Alkalilaugen löslich sind[27]). Daraus muß man schließen, daß das sonst in Ammoniak unlösliche Alu-

Ann. 64 (1845) 405, Fuchs, Journ. Chem. u. Phys. Schweigger 24 (1818) 123.

[26]) Remy, Zeitschr. f. analt. Chemie 58 (1919) 385.

[27]) Wittstein, Repect. Parmac. 64 (1839) 332; Rammelsberg Pogg

miniumhydroxyd in Phosphaten zu einem Komplexsalz gebunden wird: d. h. Aluminium ist nicht mehr als selbstständiges Ion in Lösung. Hiermit stimmt überein, daß es auch durch Schwefelammon nicht gefällt werden kann.

Weitgehende Löslichkeit zeigt Aluminiumphosphat auch in Säuren, sowohl in den anorganischen wie in Essigsäure. In letzterer ist sie wenigstens so groß (0.3 g in 1 l 10prozentiger CH_3COOH) [28]). daß von quantitativer Fällung nicht die Rede sein kann. Nach Angaben von Arrhenius [28]a) soll $AlPO_4$ bei einer Wasserstoffionenkonzentration 10—3.7 (P_H = 3.7) unlöslich sein. Mischt man aber zwei Lösungen von Aluminiumsalzen und Phosphaten so, daß die P_H-Zahl größer als 3.7 bleibt, so sieht man keinen Niederschlag von $AlPO_4$ entstehen. wenigstens so lange nicht, als nur die Aluminiumphosphatlösung die Wasserstoffionenkonzentration beeinflußt. Diese bleibt nämlich nur dann größer als $10^{-3.7}$. wenn die Lösungen verdünnter als $^1/_{1000}$. molar sind. wie die nachstehenden Zahlen zeigen.

Konzentration von $AlCl_3$	P_H	Konzentration von $Ca(H_2PO_4)_2$	P_H	Konzentration des Gemisches der beiden vorstehenden Lösungen.	P_H
2/50 Mol	3.73	1/50 Mol	4.54	2/500 + 1/500	2.95
2/500 „	4.34	1/500 „	5.43	2/5000 + 1/5000	3.81

Im letzteren Fall haben wir es aber mit Konzentrationen zu tun, die schon allein durch Wasser zu erreichen sind. Nach v. Wrangell und Koch ([28]b) lösen sich in 1 L H_2O 13 mg P_2O_5 eines $AlPO_4$.

Aehnliche Erscheinungen der Komplexsalzbildung zeigt auch die pyrophosphorsaure Verbindung. Ein durch Aluminiumsalz gefälltes Pyrophosphat löst sich im Ueberschuß des Fällungsmittels. Aus der Lösung bewirkt Ammo-

[28]) Sestini J. B. (1890) 545.
[28]a) Arrhenius, ref. nach Mevius Reaktion des Bodens u. Pflanzenwachstums (1927) 65.
[28]b) v. Wrangell u. Koch Landw. Jahrb. (1926) 695.

niak keine Fällung. Die Angabe Schwarzenbergs[29], daß die salzsaure Lösung des $Al_4(P_2O_7)_3$ durch Ammoniak wieder gefällt werde, konnte nicht bestätigt werden.

Aus diesen Nachprüfungen der Literaturangaben ergibt sich, daß eine quantitative Fällung mit Aluminium bei keiner der beiden Säuren erreicht werden kann.

Nur durch die Ausschaltung der Hydrolyse wäre es möglich, die lösende Wirkung der Aluminiumsalze zu verhindern.

Sowohl beim Beryllium wie beim Aluminium war daher die Bedingung zu finden, unter denen eine quantitative Fällung der beiden Phosphorsäuren oder einer von ihnen möglich war.

Da es sich zeigte, daß in alkoholischer Lösung die Hydrolyse nur langsam verläuft, außerdem aber die Umwandlung der Pyro- und Orthophosphorsäure praktisch überhaupt nicht stattfindet, so wurden die Fällungen mit Al- und Be-Salzen in alkoholischer Lösung vorgenommen. Nach den Voruntersuchungen war beim Beryllium aber alkalische Reaktion zur quantitativen Fällung notwendig. Desgleichen mußte entstehende hydrolytische Azität bei Al-Fällungen durch Alkali oder Ammoniak beseitigt werden. Ein Überschuß mußte aber wegen der vorhin erwähnten Löslichkeit vermieden werden.

Die Untersuchungen (s. Tabelle 11a) ergeben, daß die Fällungen quantitativ verlaufen, wenn es sich um reine Orthophosphate handelt; ferner, daß Be-Pyrophosphat allein nicht ausfällt, Al-Pyrophosphat dagegen nicht immer in Lösung bleibt. Liegt ein Gemisch von Ortho- und Pyrophosphat vor, so wird letzteres immer dann nicht ausgefällt, wenn Pyrophosphat nur in geringen Mengen vorliegt. Bei umgekehrten Verhältnissen dagegen ist es von der Zufälligkeit abhängig, ob die lösende Kraft der Pyrophosphate sich auswirkt.

[29] J. B. 1847, 348 (1849).

Tabelle 11a.

Fällungen durch Be- und Al-Salze in neutraler alkoholischer Lösung.

Fällendes Salz	Angewandte Menge g P_2O_5 als Ortho-	Angewandte Menge g P_2O_5 als Pyro-	Filtrat enthielt g P_2O_5 als Ortho-	Filtrat enthielt g P_2O_5 als Pyro-
	phosphat	phosphat	phosphat	phosphat
1 Be	0.1020	—	0.0	—
	0.0102	—	0.0	—
	0.0102	—	0.0	—
	—	0.102	—	0.1021
	—	0.0010	—	0.0011
	0.1020	0.1020	0.0	0.1018
	„	0.0102	0.0	0.1019
	„	0.0010	0.0	0.0009
	0.0102	0.0102	0.0	0.1019
	0.0010	„	0.0	0.1022
	0.0002	„	0.0	0.1022
2 Al	0.1020	—	0.0011	—
	0.0010	—	0.0	—
	—	0.1020	—	0.0671
	—	„	—	0.0
	—	„	—	0.0991

b) Bleiverbindungen.

Bleiorthophosphat $Pb_3\ (PO_4)_2$ ist nach der Literatur [30]) in Essigsäure unlöslich. Auf Grund dieser Tatsache sucht Wavelet die Orthophosphorsäure titrimetrisch zu bestimmen unter Benutzung von Jodkalium als Indikator und Bleiacetat als Titrierflüssigkeit. Da immer, gleichgültig ob Mono-, Bi- oder Triphosphat vorliegt, $Pb_3\ (PO_4)_2$ ausfällt, kann aus dem Bleiverbrauch die Phosphorsäure ermittelt werden. Diese Bestimmungsart ist jedoch nicht exakt. Erstens wird das Phosphat in essigsaurem Wasser etwas gelöst, zweitens ist Bleijodid selbst ebenfalls in Salpetersäure, aber auch in Essigsäure merklich löslich.

[30]) Wavelet, Chem. Centr. 1893 II, 145.

Im letzteren Falle nur bei Anwesenheit größerer Mengen Jodkalium nicht. Es besteht daher immer die Gefahr, daß der Indikator zu spät das Reaktionsende anzeigt. Die diesbezüglichen Versuche sind in Tabelle 12 zusammengestellt.

Bleiacetat kann auch nicht zur gravimetrischen Phosphorsäurebestimmung benutzt werden, weil der Niederschlag in Analogie zu den Erdalkaliniederschlägen sich nur schlecht auswaschen läßt (s. Tab. 12). W. Heintz[31]) glaubt sogar, daß ein konstantes Doppelsalz aus Bleiphosphat und dem Fällungssalz entsteht, z. B. 3 $Pb_3 (PO_4)_2$, $Pb Cl_2$, H_2O, ein Zeichen für die schlechte Auswaschbarkeit.

Die Pyrophosphate des Bleis sind nach Schwarzenberg[32]) ebenfalls in Essigsäure unlöslich. Wie aus der nachfolgenden Zusammenstellung hervorgeht, besteht aber auch hier wenigstens eine solche Löslichkeit, daß eine quantitative Bestimmung, sei es gravimetrisch oder titrimetrisch, nicht in Frage kommt.

31) Pogg. Ann. 73 122.
32) Lieb. Ann. 65 (1848) 133.

Tabelle 12.

Löslichkeit des Bleiortho-Pyrophosphats und des Kaliumjodids in Salpeter- und Essigsäure.

	Angewandte Menge		In Lösung gefundene	Bemerkungen
	P_2O_5 g	Säure %	g P_2O_5	
a) Orthophosphat und Salpetersäure	0.1034	10	0.0341	
	„	5	0.082	
	„	2.5	0.093	
		1.2		
	„	0.6	0.1034	
b) Orthophosphat und Essigsäure	„	3.0	0.0080	teilw. löslich
	„	1.5	0.0091	
	„	7	0.0073	
	„	3.5	0.0021	
	„	1.7	0.0008	
c) Pyrophosphat und Salpetersäure	0.1120	10	0.0740	löslich
	„	5	0.1030	
	„	2.5	0.1102	
	„	1.2	0.1110	
	„	0.6	0.1118	
d) Pyrophosphat und Essigsänre	„	30	0.0012	unlöslich
	„	15	0.0008	
	„	3.5	0.0001	
	„	1.7	0.0	

Tabelle 13.

Löslichkeit des Bleijodids in Salpeter- und Essigsäure.

	Angewandte Menge		in Lösung gefundene	Bemerkungen
	PbO mg	Säure %	mg PbO	
a) Salpetersäure	0.1	0.2	0.1	Jodabschneidung
	0.1	0.1	0.1	„
b) Essigsäure	0.1	10	0.02	
	0.1	1	0.1	

Die einzige Möglichkeit einer vollständigen Fällung der beiden Phosphate mittels Bleisalzlösungen bestand in der Anwendung ammoniakalischer oder alkalischer Lösungen und in der Bestimmung der verbrauchten Bleimengen. In ammoniakalischer Lösung mußte ausgeschieden werden, weil in dieser $Pb(OH)_2$ ausfällt. Dies geschieht dagegen nicht in konzentrierten Alkalilösungen, in welchen Plumbite gebildet werden. Es mußte deshalb die Löslichkeit der Bleiphosphate in konzentrierten Laugen festgestellt werden (s. Tab. 13).

Tabelle 14.

Löslichkeit des Bleiortho- und -pyrophosphats in Alkalilauge.

	Angewandte Menge		Filtrat enthielt	Bemerkung
	P_2O_5 g	NaOH %	g P_2O_5	
a) Orthophosphat	0.1034	10	0.0987	Die Lösungen opaleszierten.
	„	5	0.1002	
	„	2	0.1020	
b) Pyrophosphat	0.1120	10	0.1034	
	„	5	0.1086	
	„	2	0.1093	

Daraus folgt, daß auch auf diesem Wege eine quantitative Bestimmung der Phosphate bezw. Pyrophosphate nicht möglich ist.

IV. Eigene quantitative Bestimmungsarten der Ortho- und Pyrophosphorsäure.

Auf Grund der vorher mitgeteilten Untersuchungen fielen für die quantitativen Bestimmungen solche mittels Fällung durch Silber- und Kupfersalze weg. Es kamen nur die Erdalkalien und die in der gleichen Gruppe des periodischen Systems stehenden Elemente Beryllium und Magnesium in Betracht. Eine direkte gravimetrische Methode mittels einer Verbindung der Erdkalien mußte

außer acht gelassen werden, weil die Niederschläge das Fällungsmittel derart stark einschlossen, daß sie durch Auswaschen nicht entfernt werden konnten. Es wurde daher versucht, auf indirektem Wege zum Ziel zu gelangen.

a.) Bestimmung der Ortho- bezw. Pyrophosphate allein.

1.) Gravimetrische Bestimmung.

Indirekte Bestimmung eines einzelnen Stoffes läßt sich dadurch erreichen, daß mit einer bekannten Menge eines Fällungsmittels gearbeitet wird. Im Filtrat der Lösung wird dann die unverbrauchte Menge dieses Mittels bestimmt Voraussetzung ist natürlich für einen solchen Analysengang, daß eine einheitliche Substanz ausfällt. Es wurde im früheren Abschnitt gezeigt, daß die Niederschläge der Erdalkaliphosphate sehr stark Fremdsalze einschließen. Meistens sind sie auch noch nach Aufkochen der Lösung von einer derartigen Feinheit, daß selbst in 24 Stunden nur schwache Klärung eintritt. Ein Mittel, schnellere Klärung und gröbere Niederschläge zu erzielen, besteht vor allem in heißer Fällung.

Quantitative Fällung wird in alkalischer Lösung erreicht Es wurde schon darauf hingewiesen, daß zu starke Alkalität eine Ausscheidung von Erdalkalihydroxyd hervorrufen kann. Da das sekundäre Orthophosphat schon an der Neutralitätsgrenze des Phenolphtaleins liegt, kann dieser Indikator keinen Anhalt für zu starke Alkalität geben. Die Fällung mit einem Erdalkalichlorid in Lösung eines sekundären Phosphats verläuft nach der Gleichung:

$$Na_2\,HPO_4 + Ca\,Cl_2 = Ca\,HPO_4 + 2\,Na\,Cl,$$

wobei praktisch quantitative Ausfällung der Phosphorsäure erreicht wird. Diese Bestimmungsart kommt aber nur für g r o ß e Mengen Phosphorsäure in Frage, da u. U. das Löslichkeitsprodukt bei kleinen Mengen nicht überschritten sein kann[32]), kleine Mengen also nicht zur Fällung gelangen.

Um eine Ausscheidung des Erdalkalihydroxyds zu vermeiden und dennoch in alkalischer Lösung fällen zu

[32]) Vergl. über Löslichkeitsverhältnisse die Arbeiten: R i n d e l l Akad. Abh. Helsingfors 1899 u. B a s s e t Z. anorg. Chem. 53 (1908) 34.

können, wurde deshalb mit einer titrierten $Ba(OH)_2$-Lösung gearbeitet. Die Reaktionen, nach denen die Fällung verläuft, sind je nach der Art des vorliegenden Phosphats die drei folgenden:

1.) $2\ Na\ H_2PO_4 + 3\ Ba(OH)_2 = Ba_3(PO_4)_2 + 2\ NaOH + 4\ H_2O$

2.) $2\ Na_2HPO_4 + 3\ Ba(OH)_2 = Ba_3(PO_4)_2 + 4\ NaOH + 2\ H_2O$

3.) $2\ Na_3PO_4 + 3\ Ba(OH)_2 = Ba_3(PO_4)_2 + 6\ NaOH.$

Gemeinsam ist allen 3 Phosphaten, daß die gleiche Menge Barytlauge verbraucht wird. Verschieden ist nur die Schlußalkalität der Gesamtlösung.

Da die gleichen Verhältnisse bei Pyrophosphaten vorliegen, sollen sie schon an dieser Stelle mitbesprochen werden. Als Reaktionsverlauf ergibt sich schematisch bei Anwendung von $Ba(OH)_2$:

1.) $Na_2H_2P_2O_7 + 2\ Ba(OH)_2 = Ba_2P_2O_7 + 2\ NaOH + 2\ H_2O$

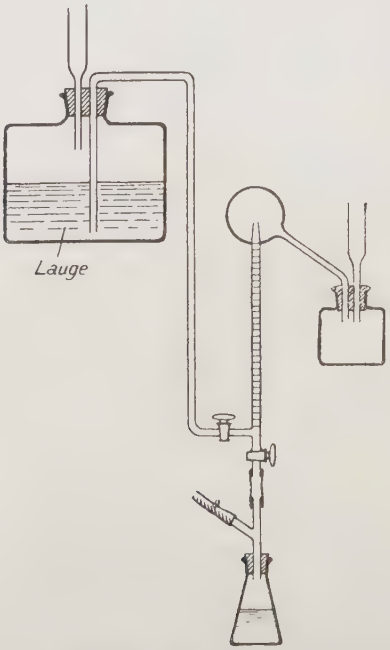
2.) $Na_4P_2O_7 + 2\ Ba(OH)_2 = Ba_2P_2O_7 + 4\ NaOH.$

Auch hier ist der Unterschied im Reaktionsverlauf nur in der Schlußalkalität der Lösung gegeben.

Bestimmt man im Filtrat gravimetrisch die nicht verbrauchte Menge Barytlauge, so kann man sowohl bei Ortho- wie Pyrophosphat das gesamte P_2O_5 berechnen. Die einzige Schwierigkeit, die noch besteht, und durch die meistens zu hohe Werte an P_2O_5 erhalten werden, liegt in der Gefahr der Bildung von Bariumkarbonat. Doch kann diese mittels einer einfachen Apparatur vermieden werden.

Man bewahrt die Barytlauge in einer größeren Flasche auf, die mit einem Natronkalkverschluß versehen ist. Durch ein bis auf den Boden reichendes Steigrohr wird die Lauge direkt in eine sich selbst auf den Nullpunkt einstellende Bürette gebracht. Die Bürette ist selbst gegen die Luftkohlensäure ebenfalls durch Natronkalk geschützt. Die Bürette kann durch ein T-Stück mit dem Meßkolben verbunden werden, wobei der freie Teil

des T-Stückes ebenfalls an Natronkalk angeschlossen ist. Hat man eine schnell auslaufende Bürette, so ist diese Vorsicht unnötig, da durch die einfließende Lauge die durch Kochen kohlensäurefrei gewordene Luft verdrängt



wird. (Nähere Versuchsdaten sind in der nachstehenden Tabelle 14 angeführt.) Das Abflußrohr der Bürette für die überschüssige Lauge muß selbstverständlich auch gegen Kohlensäure geschützt werden, wie dies aus der Zeichnung hervorgeht. Bei Nichtbenutzung werden sämtliche Luftzutrittsmöglichkeiten verschlossen, nicht nur um Verdunstungen zu verhindern, sondern auch um die Gebrauchsfähigkeit des Natronkalkes möglichst lange zu erhalten.

Für die Ausführung der vorstehend beschriebenen Bestimmungsmethode ist es auf Grund der 5 Reaktionsgleichungen gleichgültig, in welcher Form die Phosphate vorliegen, da immer das tertiäre Ortho- bezw. das quarternäre Pyrophosphat ausfällt. Will man jedoch die

Veränderung der Alkalität der Lösung benutzen, um aus ihr auf titrimetrischem Wege den Verbrauch an Lauge festzustellen, so muß man für einheitliche Phosphate in der Lösung sorgen, wie im folgenden Abschnitt gezeigt wird.

Nachstehend werden die Versuchsergebnisse über Bestimmung der Ortho- und Pyrophosphate, jedes für sich allein, mittels gravimetrischer Ermittlung des Bariums als Sulfat angeführt.

Tabelle 15.

Einzelbestimmungen der Ortho- bezw. Pyrophosphate mittels Fällung durch Barytlauge.

Angewandtes Salz	Angewandte Menge ccm	P_2O_5 g	$Ba(OH)_2$ $\frac{n}{40}$ ccm	$Ba(OH)_2$ g	Nicht verbrauchtes $Ba(OH)_2$ g	Gefundene Menge P_2O_5 g	Differenz gegenüber theoret. Wert g
a) $Na_2H_2PO_4$	10	0.0227	50	0.1059	0.0257	0.0225	— 0.0002
	20	0.0454	100	0.2117	0.0517	0.0448	— 0.0006
	25	0.0567	100	0.2117	0.0111	0.0559	— 0.0008
	25	0.0567	150	0.3177	0.1124	0.0573	+ 0.0006
	25	0.0567	150	0.3177	0.1120	0.0566	— 0.0001
	25	0.0567	200	0.4234	0.1984	0.05665	— 0.00005
b) Na_2HPO_4	10	0.0099	50	0.1059	0.0704	0.00991	+ 0.00001
	20	0.0198	50	0.1059	0.0351	0.01978	— 0.00002
	25	0.0248	100	0.2117	0.1227	0.02487	+ 0.00007
c) $Na_2H_2P_2O_7$	10	0.0315	50	0.1059	0.0307	0.03155	+ 0.00005
	20	0.0630	100	0.2117	0.0612	0.06305	+ 0.00005
d) $Na_4P_2O_7$	10	0.0267	50	0.1059	0.0422	0.02674	+ 0.00004
	20	0.0534	100	0.2117	0.0842	0.0535	+ 0.0001

Bei der Analyse wurde folgender Weg eingehalten: Ein Gramm der zu untersuchenden Substanz wurde in 200 ccm gewöhnlichen destillierten Wassers gelöst. Die in der Tabelle angegebenen ccm wurden im 200-cmm-Meßkolben auf ca. 50 ccm verdünnt, gekocht und mit der angegebenen Menge Lauge versetzt, auf Zimmertemperatur unter Abschluß durch Natronkalk abgekühlt und schließ-

lich mit kohlensäurefreiem Wasser zur Marke aufgefüllt. (Abgesehen von den 3 ersten Bestimmungen.) Nach dem Absitzen, welches im allgemeinen über Nacht geschah, wurde durch einen trockenen Goochtiegel unter Vakuum filtriert. 100 ccm wurden zur Analyse benutzt. Eine nach dem Filtrieren entstehende Trübung konnte dabei unberücksichtigt gelassen werden.

Aus dem vorstehenden Zahlenmaterial ergibt sich, daß auf dem indirekten Wege über Auswägen der überschüssigen Menge Barytlauge als Bariumsulfat mit wenigen Ausnahmen die Genauigkeit der Analyse 0.1 % beträgt. In der praktischen Chemie, z. B. im Handel mit Phosphorsäuredüngemitteln, beträgt die Spanne wenigstens 0.2 %, öfter auch mehr, so daß mit dem vorstehenden Analysengang gearbeitet werden kann, wenn es sich um Trennung der beiden Phosphate handelt. Die größeren Differenzen von 0.4—0.7 % bei der Analyse des Mononatriumphosphats sind in erster Linie durch zu langsames Arbeiten, bezw. Verwendung schwach kohlensäurehaltigen Wassers entstanden. Es ist dies andererseits ein Beweis dafür, daß bei Anwendung reinen Wassers keine Gefahr besteht, Barytlauge über den theoretisch-praktischen Wert zu verbrauchen.

b) Titrimetrische Bestimmung.

Von titrimetrischen Bestimmungsmethoden sind in der Literatur verschiedene beschrieben worden. Reine Alkaliphosphate können direkt titriert werden auf Grund der Wasserstoffionenkonzentration der 3 möglichen Salze. Das primäre Salz hat den Neutralpunkt bei P_H 3, 7, dem Umschlagspunkt von Methylorange, das sekundäre bei P_H 7, dem Umschlagspunkt des Phenolphtaleins. Das tertiäre Salz liegt mit seiner Wasserstoffzahl im alkalischen Gebiet. Folglich kann man das primäre Salz mit Lauge gegen Phenolphtalein als Indikator titrieren, wobei ein Wasserstoffatom durch die Base ersetzt wird, 1 Mol NaOH entspricht also ½ Mol P_2O_5. Das sekundäre Salz kann

entsprechend durch Säure gegen Methylorange als Indikator bestimmt werden, wo wieder 1 Mol NaOH $^1/_2$ Mol P_2O_5 entspricht. Schließlich kann der Gehalt des tertiären Salzes dadurch ermittelt werden, daß man mit Säure gegen Phenolphtalein neutralisert und auf Methylorangeumschlag titriert.

Daß saures Alkalipyrophosphat ebenfalls eine Wasserstoffionenkonzentration hat, die beim Umschlagspunkt von Methylorange liegt, wurde schon gesagt: ebenso, daß man es durch Titration gegen Phenolphtalein nicht bestimmen kann. Wohl aber läßt sich umgekehrt das Tetrapyrophosphat mit Säure bestimmen.

Daher muß in diesem Falle ebenso wie bei Erdalkaliphosphaten ein anderer Weg eingeschlagen werden. Angegeben wurde von Knorre[1]) die Titration unter Zusatz von $CaCl_2$, wie schon besprochen wurde. Daß in der von ihm angegebenen Weise aber keine guten Werte erzielt werden, zeigen die Zahlen in der Tabelle 15. Deshalb wurde die vorhin beschriebene gravimetrische Methode als titrimetrische benutzt auf Grund der Änderung der Alkalität. Da die verschiedenen Phosphate verschiedene Änderung hervorrufen, wurde die Eigenschaft des primären Ortho- bezw. des sekundären Pyrophosphats, gegen Methylorange neutral zu reagieren, benutzt. Es wurde die Phosphatlösung zunächst mit Säure gegen diesen Indikator neutralisiert, wenn nicht von vorne herein Neutralität vorhanden war Dadurch erhielt man Salze in Lösung, die mit $Ba(OH)_2$ nach den Gleichungen sich umsetzten:

1.) $2\ NaH_2PO_4 + 3\ Ba(OH)_2 = Ba_3(PO_4)_2 + 2\ NaOH + 4\ H_2O$

2.) $Na_2H_2P_2O_7 + 2\ Ba(OH)_2 = Ba_2P_2O_7 + 2\ NaOH + 2\ H_2O$

Im ersten Fall bleiben von 6 Äquivalenten von 4 Äquivalenten Lauge 2 Äquivalente in Lösung d. h. bei der Bestimmung der verbrauchten Barytlauge findet man im ersten Fall nur $^2/_3$, im zweiten die Hälfte. Daher kann man

[1]) Ztschr. f. ang. Chem. 5, 639 (1892).

aus der bestehenden Alkalität unter Berücksichtigung der vorgelegten Barytlauge den jeweiligen Gehalt der Lösung an P_2O_5 errechnen.

Auf Grund der vorstehenden Gleichungen ergibt sich, daß bei Anwendung von $\frac{n}{10}$ Barytlauge 1 ccm 0.00355 g P_2O_5 im Orthophosphat und 0.0071 g P_2O_5 im Pyrophosphat entspricht. In der nachstehenden Tabelle 16 sind zunächst Bestimmungen der beiden Phosphorsäuren nach Knorre[34]) aufgeführt, wie sie schon im Abschnitt IIIc besprochen wurden. Die Titrationen des Tetrasalzes mit Säure gegen Methylorange sind gleichfalls ausgeführt. Anschließend folgen die mit Barytlauge nach der vorstehenden Darlegung durchgeführten Untersuchungen. Die Titrationen wurden in der Weise ausgeführt, daß nach dem Filtrieren ein bestimmtes Volumen in überschüssige titrierte Säure fließen gelassen wurde, um so eine Karbonatausscheidung zu verhindern. Benutzt wurde $\frac{n}{40}$ Lauge.

34) l. c.

Tabelle 16.

Ausgangsmenge 1 g/200 ccm	Angewandte Menge				Titrierte Menge Lauge	Gefundene Menge P_2O_5	Fehler in % des Ausgangsmaterials	Verfahren
	ccm	P_2O_5 g	Lauge ccm	entspr. $Ba(OH)_2$ g	ccm	g		
a) $Na_2H_2P_2O_7$	10	0.0717	17.4	–	—	0.0565	—	Knorre
	10	„	13.3		—	0.0430		Gegenwart von $CaCl_2$
	10	„	26.4		–	0.0858		Kn. in der Hitze
	10	„	27.6		—	0.0897		„
b) NaH_2PO_4 (45,5% P_2O_5)	10	0.02275	50	0.1059	24.25	0.02285	+0.2	eigenes
	20	0.0455	100	0.2117	48.75	0.04538	—0.7	„
	25	0.05685	100	0.2117	26.10	0.05670	—0.12	„
	25	0.05685	100	0.2117	36.00	0.05682	—0.02	„
c) Na_2HPO_4 (19,8% P_2O_5)	10	0.0099	50	0.1059	48.80	0.00994	+0.08	„
	20	0.0198	50	0.1059	27.7	0.01979	—0.01	„
	50	0.0495	100	0.2117	44.3	0.04943	—0.03	„
	10	0.0320	50	0.1059	32.0	0.03196	– 0.08	„
d) $Na_2H_2P_2O_7$ (64% P_2O_5)	20	0.0640	50	0.1059	13.9	0.06407	—0.07	„
	25	0.0800	50	0.1059	5.0	0.07987	—0.11	„
	10	0.0267	50	„	35.0	0.02663	—0.04	„
e) $Na_4P_2O_7$ (53,4% P_2O_5)	20	0.0534	50	„	19.9	0.05343	+0.03	„
	25	0.06675	50	„	12.4	0.06674	- 0.008	„
	25	0.06675	50	„	12.3	0.06691	+ 0.12	„

Auf die Titration der Orthophosphate bei Gegenwart von $CaCl_2$ braucht hier nicht näher eingegangen zu werden, da hierüber in der Literatur des öfteren berichtet wurde. Unter den gewöhnlichen Titrationsbedingungen erhält man meistens etwas zu hohe Werte, die einerseits daher rühren, daß durch zu große Mengen $Ca Cl_2$ die Löslichkeit des $Ca (OH)_2$ heruntergedrückt wird, dieses somit ausfällt und Natron- bezw. Kalziumhydroxyd verbraucht. Entsprechend ist es bei Benutzung von Barytlauge. Andererseits kann auch Kohlensäureeinwirkung zu hohe Werte bedingen.

Schließlich spielt aber noch ein drittes Moment bei dem Reaktionsverlauf mit, durch welches auch zu niedrige Werte gefunden werden. Solche werden dann auftreten, wenn nicht tertiäres, sondern sekundäres Kalzium- bezw. Bariumphosphat entsteht. Aus den Untersuchungen über die Gleichgewichtsbestimmungen [35]) der verschiedenen Phosphate folgt, daß nur unter günstigen Bedingungen die Bildung des tertiären Salzes quantitativ erreicht wird.

Quartaroli zeigte, daß je nach den Alkalitätsverhältnissen u. U. auch Mischungen von tertiären und quarternären Salzen gebildet werden, doch besteht nach den im Vorhergehenden mitgeteilten Untersuchungen die Wahrscheinlichkeit, daß er kein quarternäres Salz isolieren konnte. Vielmehr stellte er nur rechnerisch aus dem Molverhältnis $BaO : P_2O_5$ eine derartige Mischung fest. Wegen der schlechten Auswaschbarkeit müssen naturgemäß derartige Verhältnisse immer auftreten. Aus den Zahlen der Tabelle 16a ergibt sich, daß in der Kälte zu geringe Werte erhalten werden, in der Hitze (100°) zu hohe. Daraus wurde geschlossen, daß die Phosphatlösungen nur auf eine Temperatur unter 100° erwärmt werden dürfen. Es stellte sich heraus, daß bei Erwärmen unter 80° die Werte unter, bei Erwärmen über 80° über dem theoretischen Wert gefunden werden, wie die Tabelle 16a zeigt. Die Temperatur mußte eingehalten werden, da direkte Ablesung erfolgt. Im Gegensatz hierzu kann die Lösung beim indirekten Verfahren längere Zeit sich selbst überlassen werden, bis sich die Lösung geklärt hat. Bei längerem Stehen tritt gleichfalls die endgültige Bildung des tertiären Phosphats quantitativ ein. Dieser Vorgang der langsamen Bildung des reinen tertiären Phosphats ist in Parallele zu setzen mit der Darstellung des reinen tertiären Magnesiumphosphats, wie sie von M. v. Wrangell [36]) beschrieben wurde. Auch beim Magnesium dauert die Erreichung der endgültigen Verbindung längere Zeit. Werden die genauen Bedingungen nicht

[35]) Berthelot, C. B. 1901, II 388; Quartaroli, C. B. 1905, II 1221.
[36]) Deutsche landw. Presse 50, 247 (1923).

eingehalten. so kann ein Gemisch von verschieden abgesättigten Phosphaten entstehen.

Tabelle 16 a.

Einwirkung der Temperatur bei der Titration der Phosphate in Gegenwart von Erdalkalisalzen.

Menge	Angewandte Menge P_2O_5 g	Temperatur in Grad C.	Gebrauchte Menge Lauge $\frac{n}{40}$ in ccm	Gefundene Menge P_2O_5 g	
a) KH_2PO_4	0.1525	100	57.6	0.2085	
	„	80	43.0	0.1526	
	„	20	38.4	0.1362	
	0.1149	80	32.4	**0.1150**	
	„	„	32.67	0.1158	
	„	„	32.5	0.1153	
	„	„	32.36	**0.1148**	
	„	20	28.09	0.0997	
	„	„	28.85	0.1019	
	„	„	27.62	0.0981	
	„	„	28.05	0.0997	
b) $Na_2H_2P_2O_7$	0.05919	„	8.20	0.0582	
	„	„	8.25	0.0586	
	„	80	8.35	0.0592	
	„	„	8.37	**0.0594**	siehe nachst. Bemerkung.
	„	„	8.32	**0.0591**	
	0.1215	„	17.05	**0 1209**	
	„	„	17.10	**0.1213**	
	„	20	16.80	0.1192	
	„	„	16.82	0.1195	

Aus dem vorstehenden Zahlenmaterial ergibt sich, daß man nach der Knorrschen etwas abgeänderten Methode ebenfalls exakte Werte erhält. Ergänzend sei bemerkt, daß man gleich gute Resultate erzielt, wenn man, statt bis auf 80° zu erwärmen, zum Siedepunkt erhitzt, nachdem man $CaCl_2$ zugefügt hat, dann abkühlt, gegen Phenolphtalein neutralisiert, wieder auf 80° erwärmt,

nochmals abkühlt und zu Ende titriert. Auf dies Weise sind die unterstrichenen Zahlen der vorstehenden Tabelle erhalten worden.

Zum Unterschied von der ersteren Arbeitsweise ist der Endpunkt der Titration exakter feststellbar. Die Erklärung für diese Erscheinung liegt darin begründet, daß sich die Bildung der tertiären Phosphate hier schneller vollzieht, als bei einmaligem Erwärmen auf 80°. Denn bei einmaliger Erwärmung wird durch Zugabe der Lauge die Temperatur soweit hinuntergedrückt, daß die Bildung von $(Erdalkali)_3(PO_4)_2$ verzögert wird. Durch nochmaliges Erhitzen wird sie bis kurz vor den Endpunkt getrieben und mit der Endtitration vollkommen erreicht. Die letztere Titrationsart hat außerdem den Vorteil, daß die Kohlensäureaufnahme durch den entweichenden Wasserdampf fast vollkommen ausgeschlossen bleibt, so daß die Bestimmung ohne besondere Vorsichtsmaßregel durchgeführt werden kann.

b) Bestimmung der Ortho- und Pyrophoshpate nebeneinander.

Auf Grund der vorher mitgeteilten Bestimmungen ergibt sich ohne weiteres auch die Ermittlung der beiden Phosphate, wenn sie nebeneinander in einer Lösung vorkommen. Wir können demnach gravimetrisch aus dem Überschuß des zur Fällung benutzten Bariums feststellen, wieviel zur Bindung von den beiden Phosphaten verbraucht ist. Für diese gravimetrische Methode ist es gleichgültig, in welcher Form die Salze vorliegen, wie ebenfalls schon gezeigt wurde. Nebenbei muß eine Gesamtphosphorsäurebestimmung gemacht werden. Aus den beiden erhaltenen Zahlen ergibt sich dann rechnerisch der Anteil für jedes einzelne Phosphat. Ist B die gebundene Menge des Bariumoxyds und P die Gesamtphosphorsäure.

X die Menge des P_2O_5 des vorhandenen Orthophosphats, P—X die des Pyrophosphats, so ist

$$\frac{460 \cdot 11\ Jx}{142} + \frac{306 \cdot 74}{142} (P - Jx) = B$$

oder

$$\times = \frac{142\ B - 306{,}74\ P}{153{,}37}$$

Die diesbezüglichen Untersuchungen sind in der Tabelle 17 zusammengestellt.

Tabelle 17.

Angewandte Menge			Nach der Analyse		Berechnete Menge	
g P_2O_5 als Ortho-	g P_2O_5 als Pyro-	g BaO	gefundene Menge BaO g	gefundene Menge Gesamt-P_2O_5 g	g P_2O_5 Ortho-	Pyro-
phosphat					phosphat	
0.1525	0.1215	0.9280	0.7561	0.2743	0.1520	0.1223
„	„	„	0.7558	„	0.1519	0.1224
0.3050	0.0608	1.1600	1.1200	0.3660	0.3055	0.0605
„	„	„	1.1204	„	0.3056	0.0604
„	0.0152	„	1.0205	0.3200	„	0.0144
„	0.0015	„	1.9920	0.3064	0.3058	0.0006
„	„	„	0.9910	„	0.3050	0.0014
0.0153	0.1215	0.4640	0.3123	0.1365	0.0160	0.1205
0.0015	„	„	0.2676	0.1231	0.0016	0.1215

Wollen wir jedoch die Bestimmung titrimetrisch durchführen, so müssen wir für das Vorhandensein primären Ortho- und sekundären Pyrophosphats sorgen, was wir durch Neutralisation gegen Methylorange erreichen. Benutzen wir die indirekte Methode, d. h. bestimmen wir nach Zusatz einer bekannten Menge Lauge die vorhandene Alkalität, oder verfahren wir nach der abgeänderten Knorrschen Titration, so stört bis zu einem gewissen Grade die Farbe des Methylorange. Es ist deshalb zu empfehlen, in einer besonderen Probe die Menge Säure zu bestimmen, die zur Erreichung des Methylorangeumschlages notwendig ist. Die gefundene

Menge gibt man dann zu der Lösung, die gegen Phenolphthalein titriert wird.

Rechnerisch ergibt sich bei Benutzung der indirekten Methode – also bei Zugabe überschüssiger Barytlauge und Rücktitration — folgende Beziehung:

Nach Gleichung 1 S. 43 entsprechen 40000 ccm $\frac{n}{10}$ Lauge = 142 g P_2O_5 oder

1 ccm = 0.00355 g P_2O_5 Ortho

Nach Gleichung 2 S. 43 entsprechen 20.000 ccm $\frac{n}{10}$ Lauge = 142 g P_2O_5 oder

1 ccm = 0.0071 g P_2O_5 Pyro

Ist X der Anteil der gefundenen Alkalität in ccm für das Orthophosphat, a die Gesamtbasenmenge in ccm und P die Gesamtphosphorsäure, so ist:

$0.00355 \times + (a - \times)\ 0.0071 = P$

$0.00355 \times = 0.0071 - P = P_2O_5$-Gehalt an Orthophosphat

Die nach dieser Methode erhaltenen Versuchszahlen sind in Tabelle 18 angegeben.

Tabelle 18.

Angewandte Menge Ortho-	Pyro-phosphat	Gefundene Gesamt-basenmenge	Gefundene Gesamt-phosphor-säure	Gefundene g P_2O_5 als Ortho-	als Pyro-phosphat
in g P_2O_5	in g P_2O_5	in ccm $\frac{n}{10}$ Lauge	g P_2O_5	g	g
0.1525	0.1215	60.2	0.2743	0.1534	0.1209
„	„	60.1	„	0.1524	0.1219
0.3050	0.0608	94.6	0.3660	0.3056	0.0609
„	„	94.5	„	0.3049	0.0611
„	0.0152	88.2	0.3200	0.3062	0.0138
„	„	88.0	„	0.3048	0.0152
„	0.0015	86.3	0.3064	0.3063	0 0001
„	„	86.1	„	0.3047	0.0017
„	„	86.2	„	0.3056	0.0008
0.0153	0.1215	21.4	0.1365	0.0154	0.1211
0.0015	„	17.5	0.1231	0.0012	0.1219
„	„	17.6	0.1231	0.0019	0.1212

Zur Rechnung bei der direkten Titration ist eine andere Beziehung zu benutzen. Bei der direkten Bestimmung ist es vorzuziehen, auch die Gesamtphosphorsäure titrimetrisch zu bestimmen. Dies geschieht in der

Weise, daß man durch Zugabe von Salpetersäure die vorhandene Pyrophosphorsäure in Orthophosphorsäure überführt. Zu bemerken ist hierbei, daß man die Lösung wenigstens ¼ Stunde im schwachen Sieden erhält, da sonst die Überführung unvollständig stattfindet. Sodann neutralisiert man die Lösung gegen Methylorange, gibt Erdalkalichlorid hinzu und titriert, wie vorher beschrieben ist. Da 1 $Na_2H_2P_2O_7 = 2\ Na\ H_2\ PO_4$ entspricht, so wird nach der Überführung des Pyrophosphats in Ortho für Pyrophosphat die doppelte Menge Lauge benötigt. Ist die Menge Lauge für die Gesamtsäure = A, diejenige für die ursprüngliche Lösung B, so ist (A — B 0.0071 (Bei Anwendung $\frac{n}{10}$ Lauge) der Gehalt an Pyrophosphat und (2 B—A) 0.00355 der Gehalt an Orthophosphat.

Die diesbezüglichen Versuche sind in der nachfolgenden Tabelle wiedergegeben.

Tabelle 19.

Angewandte Menge g P_2O_5 als Ortho-phosphat	als Pyro-phosphat	Gefundene Menge Gesamt-P_2O_5 (als Orthophosphat) Pyro- in Orthophosphat übergeführt in ccm 0,1 n-Lauge	Gefundene Menge Gesamt-P_2O_5 (Ortho- + Pyrophosphat) in ccm 0.1 n-Lauge	Gefundene Menge g P_2O_5 Ortho-phosphat	Pyro-phosphat
0.1525	0.1215	77.2	60.2	0.1534	0.1207
„	„	„	60.1	0.1527	0.1214
0 3050	0.0608	103.0	94.5	0.3056	0.0604
„	0.0152	90.2	88.1	„	0.0149
„	0.0015	86.4	86.2	„	0.0014
0.0153	0.1215	38.5	21.4	0.0152	0.1214
0.0015	„	34.7	17.5	0.0011	0.1221

Wenn auch in der vorhergehenden Darstellung die Titration mit Ba $(OH)_2$ angegeben ist, so empfiehlt es sich doch, um nicht mit zu großen Flüssigkeitsmengen zu arbeiten, Erdalkalichlorid zu benutzen und die Titration mit Lauge auszuführen.

Eine Ba $(OH)_2$-Lösung enthält meistens im Liter 2.670 g BaO entsprechend $\frac{n}{31,5}$.

Zusammenfassung.

1.) Es wurden die Gründe für die Existenz isomerer Formen der pyrophosphorsauren Salze aufgeführt.

2.) Die in der Literatur beschriebenen quantitativ verlaufenden Fällungsreaktionen der Pyrophosphorsäure mit Silber-, Kupfer-, Erdalkali-, Magnesia-, Beryll-, Aluminium- und Bleisalzen wurden nachgeprüft. Die Nachprüfung ergab, daß nur die Fällung mit Erdalkalisalzen zu einer quantitativen Bestimmung der Pyro- und Orthophosphorsäure nebeneinander brauchbar scheint.

3.) Die quantitative Bestimmung ließ sich sowohl gravimetrisch als auch titrimetrisch für jede Säure allein und im Gemisch mittels Erdalkalisalzen durchführen.

Die Arbeit wurde unter Leitung des Privatdozenten Dr. W. Stollenwerk zum größten Teil im Pflanzenernährungs-Institut Hohenheim angefertigt. Einige Nachprüfungen erfolgten in der landw. Versuchsstation Bonn.

Über Trennung und Bestimmung von Ortho- und Pyrophosphorsäure.

Von Adolf Bäurle.

I. Einleitung

II. Darstellung des Ausgangsmaterials:
Bi- und Tetranatriumpyrophosphat und Eigenschaften des sauren Salzes.

III. Kritische Untersuchung der in der Literatur beschriebenen Reaktionen der Pyrophosphorsäure auf quantitatives Verhalten.

IV. Eigene quantitative Bestimmungsarten.
A der Pyrophosphorsäure allein
1.) gravimetrisch
2.) titrimtrisch
B der Pyro- und Orthophosphorsäure nebeneinander
1.) gravimetrisch
2.) titrimetrisch

V. Zusammenfassung.

Allen meinen Lehrern sei an dieser Stelle herzlichst gedankt. Besonderen Dank schulde ich Herrn Priv.-Doz. Dr. W. Stollenwerk, für die vielen wertvollen Anregungen, die er mir bei der Ausarbeitung vorliegender Dissertation gab.

Lebenslauf.

Ich wurde geboren am 8. Mai 1897 zu Schwäb. Gmünd als Sohn des Badeverwalters Ludwig Bäurle. Meine Gymnasialjahre verbrachte ich bis zur Obersekunda am Apostelgymnasium zu Köln und am Gymnasium zu Kempten i. Allg. Im April 1916 rückte ich zum Heeresdienste in das 1. bayr. Jägb. ein und kam dann im Oktober desselben Jahres an die Front in Rumänien. Die Frontzeit dauerte bis Kriegsende und wurde lediglich durch Verwundung und Krankheit je sechs Wochen unterbrochen. Nach der Entlassung aus dem Heeresdienste besuchte ich das Ludwigsgymnasium zu München, wo ich dann am 15. Juli 1919 das Reifezeugnis erhielt. In der Folge widmete ich mich an der Universität München dem Studium der Chemie, wo ich Ende des Wintersemesters 1923 den anorganischen Teil des Verbandsexamens ablegte. Nach Fortsetzung und Abschluß der Studien mit dem Doktorandum an der Universität Tübingen (Sommersemester 1923 — Ostern 1925) wurde vorliegende Dissertation am Pflanzenernährungsinstitut Hohenheim in den Jahren 1925—1928 ausgearbeitet. Dann besuchte ich in Bonn noch 1 Semester die Universität 1929/30, wo auch am 25. Juni 1930 die mündliche Prüfung stattfand.